

Сборник тезисов докладов научной школы молодых ученых

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



**ИХТЦ**

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

8 – 9 сентября 2025

Томск 2025

УДК 544.47/544.72+661.7

ББК 24.5

**Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики** [Электронный ресурс]: сборник тезисов научной школы молодых ученых. Россия, Томск, 8 – 9 сентября 2025 г. / под ред. О.В. Водянкиной – Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2025. – 40 с. – URL: <https://nccp.tsu.ru>

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

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

УДК 544.47/544.72+661.7

ББК 24.5

*Редакционная коллегия*

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

Ю.А. Белик, к.х.н., ст. преп. КФКХ ХФ ТГУ

К.Л. Тимофеев, к.х.н., н.с. ЛКИ ХФ ТГУ

Председатель:

О.В. Водянкина

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

Секретарь:

Ю.А. Белик

старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии ХФ

Члены организационного комитета:

В.А. Светличный

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

М.А. Салаев

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

Т.С. Харламова

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

Е.Д. Фахрутдинова

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

Н.В. Дорофеева

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

В.П. Тугульдурова

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

М.В. Грабченко

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

Е.С. Львова

инженер каф. физической и коллоидной химии ХФ

Д.Ю. Савенко

ассистент каф. физической и коллоидной химии ХФ

К.Л. Тимофеев

м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ

Е.Д. Блинов

м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ

О.А. Реутова

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

А.В. Котов

лаборант каф. физической и коллоидной химии ХФ

В.Е. Корепанов

лаборант лаборатории новых материалов и перспективных технологий СФТИ

Р. Вергилесов

лаборант лаборатории каталитических исследований ХФ

П.К. Путаненко

лаборант лаборатории каталитических исследований ХФ

С. Никулаичев

лаборант лаборатории каталитических исследований ХФ

Д.П. Мориллов

лаборант лаборатории каталитических исследований ХФ

## Оглавление

Пленарные лекции .....	7
Формирование активного компонента в катализаторах Pt(Pd)/Al(Mg)O <sub>x</sub> для процессов превращения углеводородов и сырья растительного происхождения.....	8
Химические реакции на границе раздела фаз – основа маршрутов «мягкой» химии для получения наноматериалов ресурсосберегающей энергетики.....	9
Синтез и свойства катализаторов на основе наночастиц аморфных металлов .....	10
Металлокомплексы на основе редокс-активных бис(имино)аценафтенон для окислительного катализа.....	11
<i>In situ/operando</i> исследования катализаторов и каталитических реакций .....	12
Двумерные гетероструктуры на основе g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> для солнечной энергетики .....	13
"Решёточный" кислород: термохимия, подвижность, реакционная способность и роль в стационарных и динамических процессах окисления .....	14
Новые катализаторы и каталитические процессы для получения носителей водорода и компонентов топлив из растительного сырья.....	15
Гибридные композиции на основе ионных жидкостей в окислительном катализе.....	16
Структурная настройка адсорбционных свойств биметаллических наночастиц.....	17
Постерные доклады .....	18
Катализаторы на основе MnO <sub>x</sub> с добавкой CeO <sub>2</sub> для процесса селективного каталитического восстановления NO <sub>x</sub> .....	19
Исследование механизмов фотокаталитической активности декорированных Ag наночастиц ZnO, полученных методом импульсной лазерной абляции.....	20
Одностадийный синтез алюмохромового катализатора с бипористой (иерархической) структурой для дегидрирования изобутана.....	21
Лазерный синтез и свойства твердых растворов оксогалогенидов висмута .....	22
Лазерный синтез гетероструктур Bi <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> /Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub> для фотокаталитического разложения Родамина Б и селективного окисления 5-HMF .....	23
Каталитическое действие молекул растворителя и кислоты в реакции образования аллантаина....	24
Cu-содержащие катализаторы для восстановления NO <sub>x</sub> .....	25
Изучение влияния фазового состава диоксида титана на фотокаталитическую активность в реакции разложения аммиака.....	26
Исследование адсорбционных свойств NH <sub>2</sub> модифицированных Zr-UiO-66 по отношению к ионам Cu, Pd в водных растворах.....	27
Железокерамические композиционные материалы на основе Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , модифицированные Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , для фотокаталитической деградации фармацевтических загрязнителей .....	28
Композиты на основе Cu- и Fe-содержащих металлорганических координационных полимеров и тканых материалов для сорбции летучих органических соединений .....	29
Катализаторы 100-xPdxNi@UiO-66-NH <sub>2</sub> селективного гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола .....	30
Исследование стабильности Ag-Cu/Ce <sub>0.4</sub> Sn <sub>0.35</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> катализаторов в процессах окисления CO и сажи.....	31

Влияние добавки Ir в системы OMS-2 и Ce/OMS-2 на каталитические свойства в процессе CO-SCR .....	32
Модификация MIL-125 и UiO-66: оптимизация условий фотокатализа для эффективного получения водорода в водно-органической среде.....	33
Влияние условий приготовления на формирование структуры Zr-UiO-66 и Zr-UiO-66-Py материалов.....	34
Влияние способа приготовления Ti-UiO-66 на структуру катализатора и каталитические свойства в реакции каскадного превращения дигидроксиацетона в молочную кислоту .....	35
Катализаторы неокислительного дегидрирования этана на основе допированного диоксида циркония.....	36
Ag/CeO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторы восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол в присутствии NaBH <sub>4</sub> .....	37
Катализаторы Ni-La <sub>(1-y)/2</sub> Ce <sub>(1-y)/2</sub> Pr <sub>y</sub> O <sub>x</sub> для углекислотной конверсии метана, приготовленные одностадийным методом.....	38
Синтез и исследование полиоксометаллатов на основе Mo.....	39
Алфавитный указатель .....	40

# Пленарные лекции

# Формирование активного компонента в катализаторах Pt(Pd)/Al(Mg)O<sub>x</sub> для процессов превращения углеводородов и сырья растительного происхождения

О. Б. Бельская\*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия*

\*obelska@ihcp.ru

Работа связана с развитием научных основ приготовления катализаторов и затрагивает актуальную проблему повышения однородности активных центров при синтезе нанесенных металлических катализаторов.

Выполнен анализ результатов исследований, относящихся к развитию представлений о механизме взаимодействия комплексных соединений платины с алюмооксидным носителем и роли этого взаимодействия в формировании свойств платиновых катализаторов. На основании изучения состава хлоридных комплексов Pt(IV), адсорбированных на поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, был предложен подход к их количественной дискриминации на внутри- и внешнесферные комплексы в соответствии с природой связи с носителем. Предложены подходы к варьированию соотношения между данными комплексами посредством увеличения степени их гидролиза и изменения природы поверхностных ОН-групп алюмооксидного носителя. Выполнены исследования процессов трансформации адсорбированных комплексов на стадиях сушки и высокотемпературных окислительных и восстановительных стадиях получения катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Возможность целенаправленного синтеза внешне- и внутрисферных комплексов при их закреплении на других носителях продемонстрирована для системы Pt(Pd)/MgAlO<sub>x</sub>. Использование особенностей структуры алюмомагниевого слоистых двойных гидроксидов (СДГ) позволило с высокой селективностью осуществить закрепление платины(IV) или палладия(II) в составе заданного типа комплексов и продемонстрировать возможность изменять, находясь в рамках одного химического состава катализатора, электронное состояние атомов Pt(Pd) в их частицах и каталитические свойства. Предложены методы модифицирования платины (палладия) в катализаторах на основе MgAl-СДГ при реализации на первой стадии синтеза закрепления внешнесферных анионных хлоридных комплексов платины в межслоевое пространство СДГ и введении модификатора в межслоевое пространство или в структуру гидроксидных слоев.

Влияние предложенных приемов формирования активного компонента на свойства катализаторов Pt(Pd)/Al(Mg)O<sub>x</sub> было продемонстрировано на примерах реакций дегидроциклизации н-гептана, дегидрирования пропана и гидрирования фурфурола.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR 2024-0039).*

# Химические реакции на границе раздела фаз – основа маршрутов «мягкой» химии для получения наноматериалов ресурсосберегающей энергетики

Л. Б. Гулина\*

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*l.gulina@spbu.ru

Одной из основных проблем современного материаловедения является повышение эффективности использования ресурсов в условиях экологичного природопользования. Снижение нагрузки на окружающую среду может быть достигнуто за счет развития более экономически обоснованных процессов ресурсосберегающей энергетики и использования новых материалов, полученных с помощью эргономичных технологий. В этой связи разработка маршрутов «мягкой» химии, позволяющих получать высокоактивные наноматериалы без использования энергоемких ресурсов, приобретает особенную актуальность.

Отличительной чертой реакций, которые протекают вблизи поверхности раздела фаз, по сравнению с объемными процессами, является возможность управления диффузией реагентов в зону взаимодействия. Это преимущество позволяет контролировать морфологию продуктов синтеза, полученных в условиях пространственных и диффузионных ограничений. Такие условия могут быть реализованы при синтезе наночастиц или нанослоев на поверхности твердых тел [1], а также вблизи границы раздела жидкость-жидкость или жидкость-газ. Особое внимание в лекции будет уделено синтезу твердофазных материалов с участием химических реакций, которые протекают на поверхности водного раствора соли под действием реагента в газообразном агрегатном состоянии [2]. В качестве таких реагентов могут выступать газообразные вещества, например,  $H_2S$ ,  $O_3$  или пары летучих органических и неорганических соединений, такие как  $NH_3$ ,  $N_2H_4$ ,  $HF$  и другие в атмосфере воздуха, а круг образующихся твердофазных материалов ограничен малорастворимыми в воде веществами. Основная цель доклада – обратить внимание молодых ученых на возможности получения в условиях «мягкой» химии на границе раздела фаз материалов, перспективных для использования в каталитических технологиях и ресурсосберегающей энергетике, таких как оксиды  $Se$ ,  $Ti$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$  и композиты на их основе [3-5], фториды  $La$ ,  $Ce$  и  $Pb$  [6] и др. В лекции будут рассмотрены особенности получения наноматериалов различной морфологии: кристаллов, пленок, покрытий, микросвитков, а также нанолитов и их упорядоченных массивов, поскольку такое строение представляется наиболее перспективным для создания эффективных наноструктурированных гетерогенных катализаторов, электродных материалов, сорбентов, активных элементов сенсоров и др. [7].

На основе представленных экспериментальных результатов предлагается к обсуждению модель образования твердофазных соединений на границе раздела водный раствор соли-газообразный реагент и делается вывод о необходимости дальнейшего развития эргономичных маршрутов синтеза в условиях «мягкой» химии для получения новых наноматериалов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №25-79-20013).*

## Список литературы

1. В.П. Толстой, *Успехи химии*, **2006**, 75, 183–199.
2. L. Gulina, V. Tolstoy, A. Solovov, V. Gurenko, G. Huang, Y. Mei, *Progress in Natural Science: Materials International*, **2020**, 30, 279–288.
3. L. Gulina, E. Shilovskikh, V. Tolstoy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2024**, 701, 134897.
4. L. Gulina, K. Nikiforov, G. Korotcenkov, V. Tolstoy, *CrystEngComm*, **2025**, 27, 202–209.
5. L. Gulina, E. Shilovskikh, I. Kasatkin, D. Danilov, A. Meleshko, V. Tolstoy, *Materials Chemistry and Physics*, **2025**, 333, 130383.
6. L. Gulina, M. Weigler, A. Privalov, I. Kasatkin, P. Groszewicz, I. Murin, V. Tolstoy, M. Vogel, *Solid State Ionics*, **2020**, 352, 115354.
7. В.П. Толстой, Л.Б. Гулина, А.А. Мелешко, *Успехи химии*, **2023**, 92, RCR5071.

## Синтез и свойства катализаторов на основе наночастиц аморфных металлов

С. А. Гуревич\*

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

\*gurevich@quantel.ioffe.ru

В лекции обсуждаются вопросы синтеза и свойства перспективных каталитических систем на основе аморфных металлических наночастиц. Синтез таких катализаторов осуществляется методом лазерной абляции металлов в вакууме. Необычные свойства полученных катализаторов определяются аморфным состоянием металлических наночастиц, а также спецификой метода синтеза.

В используемом методе аморфные наночастицы металлов и сплавов, включая Pt, Pd, Ni, Co, Cu, Mo, W, Mo-(Ni,Co) и др. формируются в результате многоступенчатого процесса заряжения, деления и сверхбыстрого остывания микро- и нано-капель металла. Сформированные таким образом наночастицы наносились на поверхность различных гранулированных носителей ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , цеолиты и др.). Характерная особенность полученных катализаторов заключается в сверхмалой величине загрузки металла, от 0,01 до 0,001 % вес.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов показывают, что получаемые металлические частицы имеют аморфную структуру, а их размер, зависящий только от типа металла, лежит в диапазоне 2-5 нм, при этом дисперсия размеров не превышает 20%. В ряду важных для катализа свойств аморфных металлических наночастиц обсуждаются особенности их электронного состояния и процессов адсорбции/десорбции на поверхности, обусловленные отсутствием дальнего порядка в положении атомов. Интересная и важная особенность аморфных наночастиц состоит в их высокой стабильности по отношению к коагуляции.

Полученные катализаторы с активной фазой в виде аморфных металлических наночастиц в целом ряде процессов демонстрируют исключительно высокую удельную каталитическую активность, на порядки превышающую активность стандартных катализаторов. Отмеченные преимущества обусловлены: i - аморфной структурой самих частиц, ii - характерной организацией частиц на поверхности носителя (частицы осаждаются на «внешнюю» поверхность носителя и мало проникают в поры) и iii – специфическими зарядовыми эффектами, возникающими в покрытиях из аморфных частиц. Высокая удельная активность катализаторов при сверхмалой загрузке металла особенно востребована при использовании в качестве активной фазы дорогостоящих благородных металлов. В лекции обсуждаются конкретные примеры применения катализаторов в различных каталитических процессах, включая процессы окисления, гидрирования, изомеризации и др. Обсуждается возможность масштабирования метода синтеза для промышленного производства катализаторов.

# Металлокомплексы на основе редокс-активных бис(имино)аценафтен для окислительного катализа

Я. С. Фоменко<sup>1</sup>, Л. С. Шульпина<sup>2</sup>, Н. И. Кузнецова<sup>3</sup>, А. Л. Гущин<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

\*gushchin@niic.nsc.ru

Бис(имино)-аценафтен (BIAN) относятся к хорошо известному классу редокс-активных ароматических  $\alpha$ -дииминов, в которых объединены 1,4-дизабутадиеновые и нафталиновые фрагменты. Слияние нафталинового кольца и дииминового фрагмента определяет выраженную способность BIAN принимать электроны (восстанавливаться). Повышенный интерес к таким соединениям определяется, в первую очередь, их богатой окислительно-восстановительной химией и привлекательными каталитическими свойствами [1]. С точки зрения катализа определяющим фактором является редокс неинноцентные свойства BIAN, которые способствуют ускорению химических превращений с использованием комплексов переходных металлов. В целом, роль лигандов R-bian в активации субстратов можно дифференцировать на «зритель» (spectator) или «актер» (acter): влияние на кислотность/основность по Льюису металлоцентра через редокс свойства лиганда без прямого взаимодействия с субстратом («зритель»); прямое взаимодействие с субстратом («актер») с участием лиганд-центрированных радикалов в процессах образования и разрыва связей или кооперативная активация субстрата с помощью неинноцентного лиганда и металлоцентра. В этой связи получено большое многообразие комплексов металлов на основе BIAN, для которых изучены каталитические свойства в разнообразных химических процессах [1].

В данной работе мы суммируем результаты нашей научной группы за последние несколько лет по использованию новых комплексов ванадия(IV) и меди(II) с редокс-активными BIAN и родственными лигандами для каталитического окисления насыщенных углеводородов и спиртов [2-6]. Мы показали, что как комплексы ванадия, так и комплексы меди способны эффективно активировать пероксиды в реакциях окисления в мягких условиях (атмосферное давление, невысокая температура). В частности, было показано, что окисление циклогексана пероксидом водорода, катализируемое комплексами ванадия или меди, приводит к образованию смеси кетон/спирт с выходами от умеренных до высоких. На основании исследований кинетики и регио-селективности мы пришли к выводу, что гидроксильные радикалы играют решающую роль в этих реакциях окисления. В одной из последних работ [6] мы сообщаем о разработке новых каталитических системах на основе BIAN/NHPI, не содержащих ионы металлов, для эффективного окисления кумола без добавления какого-либо растворителя.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-20123).*

## Список литературы

1. I.S. Fomenko, N.F. Romashev, A.L. Gushchin, *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 514, 215845.
2. A.N. Lukoyanov, I.S. Fomenko, M.I. Gongola, L.S. Shul'pina, N.S. Ikonnikov, G.B. Shul'pin, S.Y. Ketkov, G.K. Fukin, R.V. Rumyantsev, A.S. Novikov, V.A. Nadolinny, M.N. Sokolov, A.L. Gushchin, *Molecules*, **2021**, 26, 5706.
3. I.S. Fomenko, M.I. Gongola, L.S. Shul'pina, N.S. Ikonnikov, A.Y. Komarovskikh, V.A. Nadolinny, Y.N. Kozlov, A.L. Gushchin, G.B. Shul'pin, *Catalysts*, **2022**, 12, 1168.
4. I.S. Fomenko, O.S. Koshcheeva, N.I. Kuznetsova, T.V. Larina, M.I. Gongola, M. Afewerki, P.A. Abramov, A.S. Novikov, A.L. Gushchin, *Catalysts*, **2023**, 13, 849.
5. I.S. Fomenko, M.I. Gongola, L.S. Shul'pina, G.B. Shul'pin, N.S. Ikonnikov, Y.N. Kozlov, A.L. Gushchin, *Inorg. Chim. Acta*, **2024**, 565, 121990.
6. O.S. Koshcheeva, N.I. Kuznetsova, D.E. Babushkin, I.S. Fomenko, A.L. Gushchin, *Mol. Cat.*, **2025**, 570, 114658.

## ***In situ/operando* исследования катализаторов и каталитических реакций**

**В. В. Каичев\***

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

\*vvk@catalysis.ru

В докладе описываются особенности проведения *ex situ*, *in situ* и *operando* исследований катализаторов и каталитических реакций методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии, РФЭС, XANES и EXAFS [1-5]. Подробно разбираются отличия этих методологий проведения исследований, преимущества каждого подхода и их недостатки. Обосновывается выбор того или иного метода для изучения конкретных каталитических систем. Возможности методов демонстрируются на примере изучения ряда практически важных реакций. В частности, приводятся примеры *in situ* исследований механизмов дегидрирования пропана и окисления спиртов на ванадий-титановых катализаторах методами ИК-спектроскопии, XANES и РФЭС. Особое внимание уделяется возможности проведения *in situ* исследований методами РФЭС, XANES и EXAFS с использованием синхротронного излучения. Приводятся примеры *in situ* исследований природы размерного эффекта в реакции окисления СО на катализаторах Pd/TiO<sub>2</sub>, а также строения Fe-Cu-Al катализаторов окисления СО методами XANES и EXAFS. Представлены результаты *operando* исследований автоколебаний в реакции окисления пропана и метана на палладиевых и никелевых катализаторах методами рентгеновской дифракции, РФЭС и масс-спектрометрии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0032).*

### **Список литературы**

1. V.V. Kaichev, D. Teschner, A.A. Saraev, et al. *J. Catal.*, **2016**, 334, 23–33.
2. V.V. Kaichev, Z.S. Vinokurov, A.A. Saraev, *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, 11, 4392–4397.
3. V.V. Kaichev, A.A. Saraev, A.V. Fedorov, E.Yu. Gerasimov, *Catalysts*, **2023**, 13, 1435.
4. K.A. Litvintseva, Yu.A. Chesalov, A.V. Selivanova, A.A. Saraev, V.V. Kaichev, *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128, 3193–3203.
5. K.A. Litvintseva, V.V. Kaichev, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **2025**, in press.

# Двумерные гетероструктуры на основе g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> для солнечной энергетики

Е. А. Козлова\*

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

\*kozlova@catalysis.ru

Современный тренд на снижение углеродного следа и одновременно растущее энергопотребление требуют создания новых или модернизации существующих систем производства энергии. Использование CO<sub>2</sub> в производстве новых видов топлив позволит замкнуть углеродный цикл и будет способствовать решению проблем, связанных как с выбросами парниковых газов, так и с повышением спроса на энергоносители [1]. Традиционные каталитические технологии трансформации CO<sub>2</sub> требуют повышенных температур и давлений, что подразумевает значительные энергетические затраты на проведение данных процессов. Разработка и внедрение фотостимулированных процессов, протекающих под действием солнечного излучения, позволит значительно снизить затраты и углеродный след при восстановлении CO<sub>2</sub> [2].

Основным фактором, сдерживающим практическое использование фотокаталитической конверсии CO<sub>2</sub>, является отсутствие эффективных гетерогенных фотокатализаторов, функционирующих под действием солнечного света [3]. Создание композитных материалов на основе стабильных и безопасных материалов – диоксида титана и графитоподобного нитрида углерода, широко применяющихся в качестве фотокатализаторов, позволит решить вышеперечисленные проблемы. Перспективными сокатализаторами являются 2D-структуры карбидов переходных металлов типа M<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub> (n = 1, 2, 3), относящиеся к классу MXene, благодаря своим уникальным свойствам: большой площади удельной поверхности, высокой электропроводности, узкой ширине запрещенной зоны, а также возможности функционализации поверхности за счет введения терминальных групп (-OH, -F и др.). Такие свойства обеспечивают повышение чувствительности композитного материала к видимому свету, увеличение времени жизни фотогенерированных зарядов и возможность функционализации материалов для настройки характеристик в зависимости от целевой реакции [4].

В данной лекции представлены результаты по синтезу и исследованию композитных фотокатализаторов на основе трех видов MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>X, Ti<sub>2</sub>CX, Mo<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>C<sub>3</sub>X), нанесенных на поверхность TiO<sub>2</sub> и g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Восстановление CO<sub>2</sub> исследовалось в присутствии паров воды либо водорода под действием излучения светодиодов в видимом диапазоне (400-420 нм). Оказалось, что наибольшую активность проявляют композитные фотокатализаторы на основе диоксида титана и титановых MXene: в парах воды лучше всего работают системы Ti<sub>2</sub>CX/TiO<sub>2</sub>, тогда как с использованием водорода в качестве восстановителя активность выше у фотокатализаторов Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>X/TiO<sub>2</sub>. Было показано, что при переходе от воды к водороду в качестве восстановителя возрастает скорость образования метана, кроме того, в качестве продукта реакции начинает фиксироваться этан. Этан, по сравнению с метаном и монооксидом углерода, является ценным сырьем для получения этилена и последующего использования в нефтехимии, поэтому его образование представляет особый интерес.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-13-00416).*

## Список литературы

1. Е.А. Козлова, В.Н. Пармон, *Успехи химии*, **2017**, 90, 1529.
2. Е.А. Козлова, М.Н. Люлюкин, Д.В. Козлов, В.Н. Пармон, *Успехи химии*, **2021**, 90, 1529.
3. Р.Ф. Алексеев, А.А. Сараев, А.Ю. Куренкова, Е.А. Козлова, *Успехи химии*, **2024**, 93, RCR5124.
4. A.Yu. Kurenkova, D.B. Vasilchenko, A.A. Saraev, R.F. Alekseev, E.E. Aydakov, D.D. Mishchenko, E.Y. Gerasimov, E.A. Kozlova, *Mendeleev Communications*, **2025**, 35, 90.

# **"Решёточный" кислород: термохимия, подвижность, реакционная способность и роль в стационарных и динамических процессах окисления**

М. Ю. Синев\*

*Федеральный Исследовательский Центр Химической Физики им. Н.Н. Семёнова Российской Академии Наук, Москва, Россия*

\*mysinev@yandex.ru

Термином "решёточный кислород" (РК) принято обозначать кислород, входящий в анионную подрешётку простых и сложных оксидов. В узком смысле этот термин употребляется в литературе по гетерогенному катализу применительно к кислороду решётки оксидных систем, способному принимать непосредственное участие в процессах окисления различных соединений, входить в состав продуктов окисления и возмещаться за счёт кислорода окислителей (например, молекулярного  $O_2$  газовой фазы). Такие процессы с участием РК могут протекать как в стационарном режиме, так и в динамическом. Если в первом случае оксид является катализатором в классическом смысле этого слова, то во втором процесс окисления может быть реализован в варианте попеременного восстановления и реокисления оксидной системы с изменением её стехиометрии на каждой стадии.

В целом, в процессах такого типа реализуется так называемый окислительно-восстановительный (ОВ) механизм. Их кинетика в стационарном режиме описывается известным уравнением Марса – ван Кревелена. Критерием протекания процессов по ОВ механизму считается близость скоростей образования продуктов в стационарном каталитическом режиме и при восстановлении оксида (катализатора) окисляемым субстратом. Детальное изучение процессов, протекающих с участием РК, потребовало пересмотра некоторых из существовавших представлений об их механизме, а также ключевых факторов, которые определяют протекание процессов окисления в стационарном и динамическом режимах.

Несмотря на то, что в обоих режимах в процессе формально принимает участие один и тот же кислород решётки, имеются принципиальные различия в том, какие элементарные процессы протекают в системе и какие параметры определяют её поведение, в первую очередь кинетическое.

На примере процессов окисления легких алканов (окислительной конденсации метана, окислительного дегидрирования  $C_{2+}$ - и окислительного крекинга  $C_{3+}$ -алканов) в докладе рассматриваются элементарные процессы с участием РК: активации молекул углеводородов с отрывом атома водорода, реокисления активных центров по механизмам дегидроксилирования/хемосорбции и окислительного дегидрирования; диффузии элементов структуры (ионов кислорода, протонов ОН-групп) в объёме оксидов.

Также рассматриваются основные характеристики РК, определяющие протекание процессов окисления в стационарном и динамическом режимах: термохимические свойства; реакционная способность (скорость элементарных реакций, составляющих каталитический цикл и/или стадий попеременного восстановления-реокисления в динамическом режиме), скорости переноса элементов структуры в объёме оксидов.

Особое внимание уделяется термодинамическим и кинетическим условиям протекания каталитических процессов по ОВ-механизму, реализации механизмов ОВ-типа в присутствии оксидов, не содержащих ионы с переменной степенью окисления, химическим и фазовым превращениям, являющимся частью каталитического ОВ-цикла, интерпретации результатов кинетического эксперимента.

# Новые катализаторы и каталитические процессы для получения носителей водорода и компонентов топлив из растительного сырья

О. П. Таран<sup>1,2,3,\*</sup>

<sup>1</sup>Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

\*taran.op@icct.krasn.ru

Проблемы загрязнения окружающей среды и глобального потепления, вызванного увеличением концентрации CO<sub>2</sub> в атмосфере, в следствии возрастающего использования ископаемых органических ресурсов (угля, нефти, природного газа), стимулируют исследования, направленные на поиск возобновляемых органических ресурсов. Лигноцеллюлозная биомасса (ЛЦБ) – подобное по составу растительное сырьё, основные компоненты которого: целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин. Отходы деревообрабатывающего и сельскохозяйственного производства, высокопродуктивные травянистые растения (мискантус, просо, лен, конопля и др.) являются наиболее распространенными видами сырья, а также избыточным углеродсодержащим, и, что самое главное, углерод-нейтральным ресурсом, использование которого может обеспечить устойчивое производство топлив и сократить потребление ископаемого сырья.

Однако возобновляемое органическое сырьё существенно отличается от ископаемого по химическому и элементному составу. Во-первых, основные компоненты такого сырья являются полимерами, связанными в жесткую матрицу, что затрудняет их переработку. Во-вторых, растительные полимеры характеризуются высоким содержанием кислорода, что снижает эффективность их применения в качестве топлив. Следовательно, необходимо ЛЦБ не только деполимеризовать, но и уменьшить количество кислорода, например, методами каталитического гидрирования с использованием водорода и других гидрирующих агентов.

Все это стимулирует разработку новых подходов к переработке растительной биомассы каталитическими методами [1]. Во-первых, это получение из ЛЦБ, так называемой, «бионефти» методами пиролиза и последующее её каталитическое гидрооблагораживание [2]. Во-вторых, инновационный подход, включающий каталитическую деполимеризацию растительных полимеров и образовавшихся мономерных соединений с получением новых базовых продуктов. Этот подход будет рассмотрен в докладе более подробно.

Восстановительное каталитическое фракционирование (ВКФ) позволяет объединить фракционирование лигноцеллюлозной биомассы, каталитическую деполимеризацию лигнина и каталитическую стабилизацию низкомолекулярных продуктов в присутствии катализаторов на основе благородных металлов (например, Pd, Pt или Ru), или Ni [3]. Катализаторы содержащие кислотные центры льюиса (ZrO<sub>2</sub>) или металлические (Ru/C) обеспечивают реакции гидрирования-дегидратации, леулиновой кислоты, получаемой из целлюлозы, в гамма-валеролактон – перспективную присадку к топливам [4]. Применение Mo-V-P гетерополикислот, содержащих кислотные и окислительные центры, а также их нерастворимых производных позволяет получать из целлюлозы с высокими выходами муравьиную кислоту, которая считается перспективным носителем водорода [5].

*Работа была поддержана Государственным заданием для ИХХТ СО РАН и ФИЦ ИК СО РАН.*

## Список литературы

1. O.P. Taran, N.V. Gromov, V.N. Parmon, Sustainable Catalysis for Biorefineries /eds. F. Frusteri, D. Aranda, G. Bonura The Royal Society of Chemistry, **2018**, 25–64.
2. A.R. Ardiyanti, M.V. Bykova, S.A. Khromova, W. Yin, R.H. Venderbosch, V.A. Yakovlev, H.J. Heeres, *Energy & Fuels*, **2016**, 30, 1544–1554.
3. A. Miroschnikova, A. Kazachenko, B. Kuznetsov, O. Taran, *Catalysis in Industry*, **2022**, 14, 231–250.
4. O.P. Taran, V.V. Sychev, B.N. Kuznetsov, *Catalysis in Industry*, **2021**, 13, 289–308.
5. E.N. Voskresenskaya, V.M. Kirilets, O.P. Taran, B.N. Kuznetsov, *Catalysis in Industry*, **2024**, 16, 339–349.

# Гибридные композиции на основе ионных жидкостей в окислительном катализе

И. Г. Тарханова\*

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

\*itar\_msu@mail.ru

Каталитические композиции на основе металлсодержащих иммобилизованных ионных жидкостей (ИЖ) сочетают преимущества гомогенного и гетерогенного катализа и обладают большим потенциалом во многих процессах. При нанесении ИЖ на носители различной природы в виде тонких слоев сохраняются их свойства как растворителей и экстрагентов, при этом улучшаются эксплуатационные характеристики, в частности, решается проблема высокой вязкости, уменьшается расход и возникает возможность их повторного использования в составе гибридных систем [1]. Благодаря большому многообразию носителей, катионов и анионов ИЖ возникает возможность создания широкого спектра новых функциональных материалов, в частности, сочетающих свойства адсорбентов и катализаторов окисления гетероатомных соединений. Одним из важных направлений применения указанных материалов является десульфуризация и деазотирование углеводородного сырья - благодаря своей эффективности и мягким условиям проведения, окислительный метод является наиболее многообещающим: его можно проводить на традиционном нефтеперерабатывающем оборудовании в сочетании с промышленным процессом гидроочистки.

В настоящей работе представлены результаты проведенного в лаборатории молекулярно-организованных систем многолетнего исследования с помощью широкого набора физико-химических методов состава, структуры и каталитических свойств иммобилизованных ИЖ с металлсодержащими анионами, такими как галогенидные комплексы железа и меди, а также полиоксометаллаты вольфрама и молибдена. В качестве органических катионов применяли производные имидазолия с разными алкильными заместителями, в том числе содержащими кислотные центры. Полученные твердые катализаторы использовали в окислительных реакциях с участием серо- и азотсодержащих соединений [2-5]. Окислителем выступал пероксид водорода благодаря высокой активности, экологичности и доступности.

*Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова (тема № АААА-А21-121011590090-7), с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.*

## Список литературы

1. И.Г. Тарханова, В.М. Зеликман, Б.В. Романовский, Глава 6 в кн. *Ионные жидкости: теория и практика (Проблемы химии растворов)*, **2019**, 265–311.
2. А.А. Bryzhin, M.G. Gantman, A.K. Buryak, I.G. Tarkhanova, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 257, 117938.
3. I.A. Ivanin, A.G. Ali-Zade, E.N. Golubeva, E.M. Zubanova, V.M. Zelikman, A.K. Buryak, I.G. Tarkhanova, *Molec. Catal.*, **2020**, 484, 110727.
4. V. Gorbunov, A. Buryak, K. Oskolok, A. Popov, I. Tarkhanova, *Catalysts*, **2023**, 13, 664.
5. И.Г. Тарханова, А.А. Брыжин, А.В. Анисимов, А.В. Акопян, Э.А. Караханов, *Доклады РАН. Химия, Науки о материалах*, **2023**, 508, 5.

## **Структурная настройка адсорбционных свойств биметаллических наночастиц**

**И. В. Чепкасов\***

*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

*\*I.Chepkasov@skoltech.ru*

Наночастицы - это удивительные нанообъекты, которые активно изучаются и широко применяются в различных областях, таких как гетерогенный катализ и современные электродные материалы. Их локальная атомная структура и состав могут существенно влиять на свойства. Мы использовали современные первопринципные расчеты и методы машинного обучения для изучения влияния структуры и состава биметаллических наночастиц на электронные свойства, распределение заряда и энергии адсорбции CO и O. В наших исследованиях были рассмотрены два типа наночастиц: наночастицы ядро-оболочка и частицы биметаллического сплава, имеющие средний диаметр 2 нм (321 атом) и обладающие ГЦК, икосаэдрической и аморфной структурами. В ходе исследования были всесторонне изучены электронные и адсорбционные свойства предложенных наночастиц с точки зрения их способности адсорбировать CO и O, что открывает возможности для тонкой настройки их свойств путем модификации атомной структуры и состава. Регулировка соотношения ядра и оболочки позволяет точно настроить энергии адсорбции O и CO на поверхности наночастиц, особенно в ГЦК наночастицах. Это приводит к более узкому диапазону энергий адсорбции, особенно для адсорбции CO, чего нельзя достичь в биметаллических сплавах. Наше исследование показывает значимость этого подхода для тонкой настройки энергии адсорбции на поверхности наночастиц.

# Постерные доклады

# Катализаторы на основе $MnO_x$ с добавкой $CeO_2$ для процесса селективного каталитического восстановления $NO_x$

П. А. Бабенко\*, Е. С. Львова, О. В. Магаев, О. В. Водянкина

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*pavelbabenko197@gmail.com

Транспортные средства, использующие дизельные двигатели, всё более востребованы в современном мире благодаря высокому КПД и низкому расходу топлива. Однако, это приводит к увеличению токсичных выбросов, в состав которых входят оксиды азота ( $NO_x$ ) [1]. Перспективным методом удаления  $NO_x$  в присутствии других продуктов сгорания является процесс селективного каталитического восстановления (СКВ- $NO_x$ ). Катализаторы на основе  $MnO_x$  привлекают внимание ввиду высокой селективности по  $N_2$  и относительно высокой подвижности кислорода, который образуется в результате RedOx переходов  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ . Однако, индивидуальные оксиды характеризуются низкой термической стабильностью, из-за чего спекаются в условиях реакции, а также крайне высокими температурами достижения приемлемых конверсий. В связи с этим добавка  $CeO_2$  в состав катализатора позволяет улучшить его стабильность за счёт чередования фаз  $CeO_2$  и  $MnO_x$  и повысить каталитическую активность за счёт увеличения подвижности кислорода благодаря RedOx переходам  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ , тем самым снижая рабочую температуру катализатора. Введение Ag в качестве активного компонента повышает каталитическую активность благодаря взаимодействию с поверхностью оксидных носителей и образованию активных форм кислорода при более низких температурах.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавки  $CeO_2$  в состав катализаторов на основе  $MnO_x$  на активность в процессе СКВ- $NO_x$  в присутствии добавок пропилена.

$CeO_2$ - $MnO_x$  (моль. Ce:Mn = 1:3, 1:1, 3:1) носители готовили цитратным золь-гель методом [2]. Ag наносили методом пропитки по влагоемкости из водного раствора  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ . Катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов: РФА, РФЛА, КР-спектроскопия и ПЭМ с ЭДА. Каталитическую активность синтезированных образцов в процессе СКВ- $NO_x$  исследовали в проточном реакторе с он-лайн хроматографическим анализом и с применением датчиков EN-700-ИК для анализа состава отходящих газов.

По результатам РФА и КР-спектроскопии во всех образцах были обнаружены фазы  $CeO_2$  со структурой флюорита и  $Mn_3O_4$  со структурой шпинели. На дифрактограммах всех приготовленных образцов не было обнаружено рефлексов, относящихся к фазам Ag, что свидетельствует об их высокодисперсном состоянии на поверхности оксидного носителя. Результаты каталитического эксперимента показали, что в процессе  $C_3H_6$ -СКВ- $NO_x$  лучшую активность продемонстрировал образец Ag/1Ce1Mn, при использовании которого удаётся достигнуть 77% селективности по  $N_2$  и 68% конверсии  $NO_x$  при 250 °С. При данном соотношении (моль. Ce:Mn = 1:1)  $CeO_2$  и  $MnO_x$  образуют «плоскую» нанодоменную структуру, препятствующую фазовым переходами в  $MnO_x$  и спеканию наночастиц  $CeO_2$ , что было подтверждено с помощью ПЭМ с ЭДА.

В докладе также будут обсуждены результаты  $C_3H_6$ -СКВ- $NO_x$  для оксидных носителей и влияние добавки паров воды на стабильность каталитических систем.

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

## Список литературы

1. А. Юрлов, *Вестник Вятского ГАТУ*, **2023**, 4, 253–261.
2. E. La Greca, T. Kharlamova, M. Grabchenko, L. Consentino, D. Savenko, G. Pantaleo, L. Kibis, O. Stonkus, O. Vodyankina, L. Francesca Liotta, *Nanomaterials*, **2023**, 5, 873.

# Исследование механизмов фотокаталитической активности декорированных Ag наночастиц ZnO, полученных методом импульсной лазерной абляции

А. В. Волокитина\*, Е. Д. Фахрутдинова, В. А. Светличный

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

\*nvv0404@gmail.com

В современном мире при активном развитии промышленности остро стоит проблема загрязнения окружающей среды. Существуют различные методы очистки воды и воздуха, способствующие улучшению экологической обстановки. Одна из перспективных путей для решения данной проблемы – использование фотокаталитических (ФК) технологий [1]. Помимо решения экологических задач разложения экотоксикантов, фотокатализ применяется в других зеленых технологиях. К таким задачам относится ФК получение водорода [2], как важного и перспективного альтернативного источника энергии, а также переработка биомассы или углекислого газа в ценные продукты [3]. Развитие ФК технологий неразрывно связано с созданием новых высокоэффективных катализаторов и развитием методов их синтеза. Не менее важной частью ФК технологий является изучение механизмов, протекающих во время фотокатализа. Такие исследования позволяют оптимизировать условия применения фотокатализаторов, повысить их эффективность, стабильность и селективность.

В данной работе методом ловушек радикалов проведено исследование влияния различных активных форм кислорода (АФК) на процесс фотокаталитического разложения родамина Б в присутствии наночастиц (НЧ) ZnO-Ag.

НЧ оксида цинка, декорированные плазмонными наночастицами серебра, были получены двумя методами. В первом подходе изначально методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) синтезировали коллоидные растворы НЧ ZnO и НЧ Ag при абляции металлических мишеней Zn и Ag в воде излучением Nd:YAG лазера (1064 нм, 20 Гц, 7 нс, 150 мДж) [4]. Свежеприготовленные коллоиды смешивались и дополнительно барботировались воздухом для лучшего окисления Zn и предотвращения образования гидроксикарбоната цинка и высушивались при 60 °С. Во втором подходе на НЧ ZnO, полученные ИЛА наносили серебро методом фотовосстановления из AgNO<sub>3</sub>. Полученные после сушки порошки ZnO-Ag с содержанием серебра 1 % исследовали методами ИК-и УФ-видимой спектроскопии, рентгенофазового анализа. Проверку ФК свойств проводили в реакции разложение модельного органического красителя родамина Б. При анализе механизмов и активных частиц, участвующих в разложении родамина Б использовали специальные селективные поглотители, взаимодействующие с конкретными активными формами кислорода, образующимися в среде при облучении (АФК), а также фотогенерируемыми дырками и электронами.

Установлено, что декорирование серебром приводит к увеличению ФК активности ZnO, причем больший эффект наблюдается для образцов, полученных фотовосстановлением. Исследования механизмов фоторазложения показали, что наибольший вклад в разложение родамина Б из всех фотогенерируемых активных частиц вносит супероксид радикал.

## Список литературы

1. H.M. Rasheed, K. Aroosh, D. Meng, X. Ruan, M. Akhter, X. Cui, *Mater. Today Energy*, **2025**, 48, 101774.
2. O.A. Reutova, E.D. Fakhrutdinova, D.A. Goncharova, A.I. Stadnichenko, O.A. Stonkus, T.S. Kharlamova, V.A. Svetlichnyi, O.V. Vodyankina, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2024**, 7, 17062–17073.
3. A.G. Golubovskaya, T.S. Kharlamova, E.A. Gavrilenko, E.D. Fakhrutdinova, O.V. Vodyankina, S.A. Kulinich, V.A. Svetlichnyi, *J. Compos. Sci.*, **2024**, 8, 42.
4. E.D. Fakhrutdinova, A.V. Volokitina, S.A. Kulinich, D.A. Goncharova, T.S. Kharlamova, V.A. Svetlichnyi, *Materials*, **2024**, 17, 2, 527.

# Одностадийный синтез алюмохромового катализатора с бипористой (иерархической) структурой для дегидрирования изобутана

А. И. Золотухина\*, Г. В. Мамонтов.

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*tatarkina.nastya@mail.ru

Растущее число областей применения полимерных материалов приводит к увеличению потребления олефиновых углеводородов, являющихся мономерами. Основными способами производства непредельных углеводородов являются термический и каталитический крекинг тяжёлых углеводородов, а также дегидрирование соответствующих парафинов. Процессы каталитического дегидрирования углеводородов занимают одно из приоритетных мест в нефтехимической промышленности России и мира [1].

Для дегидрирования легких парафиновых углеводородов описано использование различных катализаторов, но наиболее перспективными и используемыми в промышленности остаются катализаторы на основе оксидов хрома [2]. В российской нефтехимической промышленности в основном используют микросферические алюмохромовые катализаторы кипящего слоя, в то время как процесс дегидрирования со стационарным слоем катализатора более эффективен благодаря более высокому выходу алкенов и более высокой селективности, а также более экологичен [3], поэтому широко используется за рубежом.

Известно большое количество методов приготовления алюмохромовых катализаторов, но для промышленной реализации синтеза алюмохромовых катализаторов используется метод пропитки. Альтернативой может быть одностадийный метод мокрого смешения, основанный на получении катализаторов из предшественников носителя, предшественников активного компонента и модификаторов, с последующей экструзией и термической обработкой, что позволяет значительно сократить количество стадий и соответственно, энергетические затраты. Разработка способов управления структурой алюмохромовых катализаторов, в частности создание бипористой структуры пор является важной задачей для создания катализаторов, отвечающих требованиям, предъявляемым к промышленным катализаторам дегидрирования в стационарном слое.

Таким образом, получена серия хромсодержащих катализаторов методом мокрого смешения. Предшественник оксида алюминия (ТХА ТГА – термохимически активированный тригидроксид алюминия) смешивали с водным раствором, содержащим растворенные предшественники оксида хрома ( $\text{CrO}_3$ , х.ч.) и модификатора ( $\text{KNO}_3$ , х.ч.). В качестве порообразователя использовали древесную муку в количестве от 2 до 8 % масс. Далее полученную массу формовали методом экструзии с получением цилиндрических гранул диаметром около 3 мм. Катализатор сушили при температуре 100 °С в течение 4 ч. и прокачивали на воздухе при 750 °С 4 ч.

Показано, что добавка древесной муки позволяет получить гранулы катализатора с бипористой структурой (показано методом ртутной порометрии), при этом не влияет на фазовый состав и распределение хрома в катализаторе (данные РФА, ТПВ и других методов). Каталитические свойства катализаторов, полученных одностадийным методом мокрого смешения, близки к данным активности алюмохромовых катализаторов, полученных методом пропитки. Предложенный одностадийный способ получения катализатора позволяет получить катализаторы с бипористой структурой и высокой каталитической активностью.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания FSWM-2025-0019.*

## Список литературы

1. N. Pakhomov, V. Kashkin, E. Nemykina et al., *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 154, 185–188.
2. В.М. Бусыгин, О.Н. Несеров, Х.Х. Гильманов, В.Г. Романов, А.А. Ламберов, С.Р. Егорова, Г.Э. Бекмухаметов, патент 2538960, **2013**.
3. A. Kataev, A. Egorov, S. Egorova, A. Lamberov, *Catalysis in Industry*, **2015**, 7, 221–226.

# Лазерный синтез и свойства твердых растворов оксогалогенидов висмута

В. Е. Корепанов\*, О. А. Горбина, В. А. Светличный

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*corepanow.vyacheslaw@yandex.ru

Фотокаталитические (ФК) технологии занимают важное место при очистке окружающей среды, переработке биомассы, утилизации CO<sub>2</sub>, получения экологического безопасного топлива и других приложениях [1]. Успешность ФК технологий определяется созданием новых эффективных, недорогих и стабильных катализаторов и методов их получения. Среди разнообразных фотокатализаторов в последнее время привлекают внимание слоистые оксогалогениды висмута с общей структурой Bi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>X<sub>z</sub> (BiOX), где X – Cl, Br, [2]. BiOX наночастицы (НЧ), их твердые растворы, а также композиты на их основе перспективны во многих ФК процессах [3, 4].

В работе впервые получены твердые растворы оксогалогенидов висмута Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>2-x</sub> (x= 0–2) с различным соотношением галогенов используя технологии лазерного синтеза и подход, разработанный нами ранее в [5]. На I этапе синтеза сфокусированным излучением Nd:YAG лазера (λ=1064 нм, τ=7 нс, f=20 Гц) проводилась импульсная лазерная абляция металлической мишени Bi в водных растворах KBr и KI при различных молярных соотношениях. На II этапе полученный коллоидный раствор облучался сфокусированным излучением того же лазера с образованием плазмы в растворе. Молярная концентрация галогенов превышала концентрацию Bi ~ в 20 раз. Затем маточный раствор декантировали, осадок промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 60°C на воздухе. Полученные НЧ, обозначенные как BiOBr-X-I-Y (где X, Y = 0, 5, 10, 15, 20), были исследованы методами РФА, СЭМ, УФ-видимой и КР спектроскопии. ФК свойства материалов были протестированы в реакции селективного окисления 5-гидроксиметилфурфурала (5-ГМФ) под действием излучения светодиодов (W<sub>opt</sub> = 0,82 Вт, λ = 375 нм).

По результатам РФА образцы с одним галогеном BiOBr-20 и BiOI-20 представляют собой моноклинные Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> (PDF4 #04-025-6520) и Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> (PDF4 #04-012-1474), соответственно. В Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>2-x</sub> при увеличении соотношения I/Br в реакционной среде происходит монотонное уменьшение угла 2θ всех рефлексов для образцов BiOBr-15-I-5 и BiOBr-10-I-10, что свидетельствует об образовании твердых растворов различного состава. EDX картирование при СЭМ показало равномерное распределение Br и I по образцам, что подтверждает образование твердых растворов: Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>1,3</sub>I<sub>0,7</sub> и Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>0,7</sub>I<sub>1,3</sub> для BiOBr-15-I-5 и BiOBr-10-I-10, соответственно. Это также подтверждается данными УФ-видимой и КР спектроскопии. При увеличении соотношения I/Br в образцах происходит уменьшение оптической ширины запрещенной зоны (E<sub>g</sub>). В ряду Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>, Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>1,3</sub>I<sub>0,7</sub>, Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>0,7</sub>I<sub>1,3</sub> и Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> значения E<sub>g</sub> составили 2,70, 2,61, 2,55 и 2,51 эВ, соответственно, а КР спектрах наблюдается сдвиг полосы при 150 см<sup>-1</sup>, соответствующей либрации связи Bi-X, в область меньших частот.

Фотокаталитические свойства полученных материалов были исследованы в реакции селективного окисления 5-ГМФ. Для всех протестированных образцов основным продуктом окисления был ФФКК, также проходило глубокое окисление до ФДКК. Твердые растворы Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>1,3</sub>I<sub>0,7</sub> и Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>0,7</sub>I<sub>1,3</sub> демонстрируют более высокую селективность на начальном этапе ФК процесса при малых значениях конверсии по сравнению с образцами Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> и Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub>.

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

## Список литературы

1. S. S. Imam, R. Adnan, N.H.M. Kaus, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, 9, 4, 105404.
2. E. Jimenez-Relinque et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2024**, 452, 115554.
3. M. Arumugam, M.Y. Choi, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2020**, 81, 237–268.
4. S. Meng et al., *Journal of hazardous materials*, **2018**, 358, 20–32.
5. V. Korepanov et al., *Nanomaterials*, **2024**, 14, 1995.

# Лазерный синтез гетероструктур $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ для фотокаталитического разложения Родамина Б и селективного окисления 5-НМФ

А. И. Костенко\*, А. Г. Голубовская, В. А. Светличный

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*andreykostenko30@gmail.com

С каждым годом растет интерес к фотокаталитическим (ФК) технологиям, направленным на решения экологических проблем, включая очистку сточных вод от трудноокисляемых органических соединений и переработку биомассы в ценные продукты с высокой добавочной стоимостью. Среди большого многообразия фотокатализаторов выделяют полупроводниковые материалы на основе висмута, в том числе силикаты висмута ( $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ). Они обладают слоистой структурой, которая улучшает разделения зарядов в полупроводнике и ведет к повышению ФК активности. С другой стороны, в однофазных полупроводниковых частицах этого недостаточно – по-прежнему имеет место быстрая рекомбинация зарядов, которая снижает их активность. Данную проблему можно решить за счет создания гетероперехода путем объединения нескольких полупроводников в одной частице. Благодаря формированию гетеропереходов II типа можно более эффективно разделять заряды, а при реализации Z-схемы также увеличить окислительно-восстановительный потенциал фотокатализатора по отношению к потенциалу входящих в частицу отдельных полупроводников.

Наряду с классическими химическими методами в последнее время активно развиваются лазерные методы синтеза полупроводниковых наночастиц (НЧ). Они включают сочетание классической импульсной лазерной абляции (ИЛА) твердых мишеней с другими подходами, например, лазерной обработкой коллоидных растворов. При лазерном синтезе НЧ не нужно использовать высокое давление, температуру и различные прекурсоры. Также можно управлять характеристиками самих НЧ и создавать тем самым материалы с заданными свойствами.

Целью данной работы является лазерный синтез гетероструктур  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , исследование их состава, оптических свойств и ФК активности в реакции разложения Родамина Б и селективном окислении 5-гидроксиметилфурфурала (5-НМФ). Лазерный синтез проводился в два этапа: (1) получение с помощью ИЛА коллоидных растворов Bi и Si в дистиллированной воде; (2) лазерная обработка смешанных в различном мольном соотношении коллоидных растворов Bi и Si. Соотношения Bi:Si = 2:1 и 12:1 являются стехиометрическими для фаз  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , соответственно. Для формирования композитных частиц были выбраны промежуточные нестехиометрические соотношения Bi:Si = 4:1, 6:1 и 8:1. Образцы без и с лазерной обработкой высушивали на воздухе и отжигали при 500 °С.

Исследована морфология, фазовый состав и оптических свойств полученных НЧ. Установлено, что при использовании нестехиометрических соотношений Bi:Si в образцах формируются две фазы силикатов висмута, что подтверждается данными ПЭМ по наличию двух видов элементарных ячеек в одной частице, EDX и XRD, а также оптическими свойствами – наличием в поглощении полос, соответствующих обеим структурам. Исследование ФК активности образцов в реакции разложения Родамина Б и окислении 5-НМФ показало, что композитные НЧ проявляют большую ФК активность, по сравнению с однофазными силикатами висмута. Лазерная обработка коллоидных растворов при синтезе способствует дополнительному повышению ФК активности. Лучшую активность продемонстрировал образец с молярным соотношением Bi:Si = 6:1, в котором соотношение фаз  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  составляет 27/73 масс.%. При помощи селективных радикальных акцепторов (метод ловушек) исследованы возможные механизмы фотодеградации Родамина Б. Было показано, что в композитных НЧ  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  формируется гетеропереход II типа, который приводит к повышению ФК активности образцов. Разработанные фотокатализаторы перспективны для селективного окисления 5-НМФ в 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту.

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

# Каталитическое действие молекул растворителя и кислоты в реакции образования аллантаина

Е. Г. Кузнецова<sup>1,\*</sup>, А. В. Котов<sup>1</sup>, В. П. Тугульдурова<sup>1</sup>, А. В. Фатеев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Томский государственный педагогический университет, Томск, Россия

\*katerina\_kuz04@mail.ru

Аллантаин – (2,5-Диоксо-4-имидазолидинил)мочевина – имеет широкое применение в сельском хозяйстве, медицине, ветеринарии, косметологии и фармацевтической промышленности [1, 2]. В настоящее время наиболее распространенным синтетическим методом синтеза аллантаина является реакция конденсации глиоксалевой кислоты и мочевины в присутствии различных каталитических систем: минеральные кислоты, гетерополикислоты, катионно-обменные смолы, гетерогенные катализаторы [3]. Однако в то же время отсутствует полное понимание механизма протекания процесса. Исследование механизма образования аллантаина важно для регулирования условий проведения реакционного процесса с целью повышения выхода получаемого продукта, а также прогнозирования условий получения более сложных молекулярных систем гетероимидазолидинового ряда.

В данной работе впервые был предложен стадийный механизм реакции образования аллантаина и проведено его исследование с помощью квантово-химических расчетов.

Схема расчета включала в себя проведение конформационного анализа с целью выявления наиболее термодинамически выгодных нейтральных и заряженных молекулярных структур и дальнейшей их оптимизации. Поиск нейтральных переходных состояний (ПС) осуществлялся без участия каталитически активных частиц и с участием одной и двух молекул воды непосредственно в ПС. Поиск протонированных ПС осуществлялся без участия и с участием одной явной молекулы воды в структуре ПС. Все расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian'09 на уровне теории B3LYP-D3/6-311G(d,p) с учетом влияния растворителя сольватационной моделью PCM. Полученные термодинамические параметры были пересчитаны с использованием композитного метода CBS-QB3 с учетом растворителя методом CPCM.

Установлено, что без участия каталитически активных частиц энергетические барьеры каждой стадии механизма велики, что свидетельствует о кинетическом запрете протекания процесса по данному маршруту. Включение одной и двух молекул воды в структуру незаряженных ПС приводит к понижению величин активационных барьеров примерно на 10 ккал/моль, что связано с образованием новых водородных связей синхронного переноса протона и организации более устойчивых, менее геометрически искаженных 6- и 8-центровых структур [4]. Включение протона в молекулярные структуры приводит к понижению их положений на поверхности потенциальной энергии, что говорит об увеличении их термодинамической стабильности. Энергетические барьеры для заряженных структур ПС без участия каталитически активных частиц остаются велики, однако с включением одной молекулы воды наблюдается та же тенденция к их уменьшению. В работе детально обсуждено влияние кислоты на термодинамические и кинетические параметры протекания процесса.

*Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).*

## Список литературы

1. L.C. Becker et al, *Int. J. Toxicol.*, **2010**, 29, 84–97.
2. B. Salehi et al, *Molecules*, **2019**, 24, 2272.
3. A.A. Bakibaev et al, *Bulletin of the Karaganda University. Chem. Series*, **2020**, 1, 97, 7–21.
4. V.P. Tuguldurava et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, 26, 5693–5703.

## Си-содержащие катализаторы для восстановления NO<sub>x</sub>

Е. М. Лобода\*, Е. С. Львова, О. В. Водянкина

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*yekaterina.loboda@inbox.ru

В настоящее время выхлопные газы, выделяемые автомобильными двигателями, в том числе NO<sub>x</sub>, оказывают негативное влияние на здоровье человека и окружающую среду. Для очистки выхлопных газов от оксидов азота наиболее эффективным и актуальным методом является селективное каталитическое восстановление (СКВ-NO<sub>x</sub>) до азота [1, 2]. Также оксиды азота представляют угрозу загрязнения воды из-за увеличения спроса на азотные удобрения, образуя в ней нитраты и нитриты, которые способствуют размножению водорослей, снижая уровень кислорода в воде. Применение полупроводниковых фотокатализаторов для удаления NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> в водной среде является перспективным способом для очистки водных источников [3].

Перспективным катализатором как для СКВ-NO<sub>x</sub>, так и для фотовосстановления NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> является CeO<sub>2</sub>. Диоксид церия является полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,4 эВ, что позволяет использовать его в качестве фотокатализатора для удаления NO<sub>x</sub> из водной среды [4]. Благодаря низкой энергии окислительно-восстановительного перехода Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> CeO<sub>2</sub> способен накапливать кислород в решетке оксида и при необходимости высвобождать его для участия в процессе СКВ-NO<sub>x</sub> [5]. Нанесение меди на поверхность CeO<sub>2</sub> используется для улучшения каталитических свойств в процессе восстановления NO<sub>x</sub>. Однако метод нанесения активного компонента значительно влияет на физико-химические свойства и активность катализатора [6, 7].

Цель данной работы заключается в установлении влияния метода нанесения Си на CeO<sub>2</sub> на состав и структуру катализатора, на распределение частиц меди на поверхности CeO<sub>2</sub>, а также на каталитическую активность в процессе СКВ-NO<sub>x</sub> в присутствии паров этанола

Носитель CeO<sub>2</sub> был приготовлен цитратным золь-гель методом. Медь была нанесена в количестве 1 масс.% тремя методами: пропиткой по влагоемкости из водного раствора Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и аммиачного раствора Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и с помощью нанесения осаждением раствором аммиака. Приготовленные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов: РФА, РФЛА и РЭМ с ЭДА. Каталитическая активность образцов исследовалась в процессе СКВ-NO<sub>x</sub> в присутствии паров этанола в качестве восстановителя.

По результатам РФА рефлексов CuO<sub>x</sub> фаз не было обнаружено, что свидетельствует о формировании высокодисперсного состояния медьсодержащих частиц на поверхности CeO<sub>2</sub>. Согласно результатам растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом нанесение меди из водного раствора нитрата приводит к образованию скоплений медьсодержащих частиц на поверхности CeO<sub>2</sub>. Использование в качестве прекурсора меди аммиачный раствор нитрата позволяет равномерно распределить Си на поверхности оксидного носителя за счёт присутствия аммиака. Метод нанесения осаждением приводит к равномерному распределению меди благодаря лучшему смешению прекурсора и носителя.

В докладе также будет обсуждено влияние метода нанесения меди на каталитическую активность Си/CeO<sub>2</sub> катализаторов в процессе СКВ-NO<sub>x</sub> в присутствии паров этанола.

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

### Список литературы

1. Z. Zhu, B. Xu, *Separations*, **2022**, 9, 27.
2. A. Szymaszek, B. Samojeden, M. Motak, *Energies*, **2020**, 13, 25.
3. L. Szpyrkowicz, S. Daniele, M. Radaelli, S. Specchia, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, 66, 40–50.
4. T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, *Chemical Reviews*, **2016**, 116, 5987–6041.
5. A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, 51, 9–19.
6. P. Bera, S.T. Aruna, K.C. Patil, M.S. Hegde, *Journal of Catalysis*, **1999**, 186, 36–44.
7. B. Pereda-Ayo, U.D.L. Torre, M.J. Illán-Gómez, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2014**, 147, 420–428.

# Изучение влияния фазового состава диоксида титана на фотокаталитическую активность в реакции разложения аммиака

В. А. Ломакина<sup>1,2,\*</sup>, Д. В. Марковская<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

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

\*v.lomakina@g.nsu.ru

Важнейшей задачей современной энергетики является внедрение конкурентоспособных методов получения энергии из возобновляемых источников, среди которых особое внимание уделяется водороду. Для решения проблемы транспортировки водород хранят и перевозят в виде химических соединений, таких как аммиак, с последующим разложением у потребителя [1]. Наиболее перспективным альтернативным методом является фотокаталитическое разложение аммиака в присутствии диоксида титана при комнатной температуре [2]. В настоящее время недостаточно изучено влияние соотношения анатаза и рутила в образцах TiO<sub>2</sub> на их каталитическую активность. Целью работы является исследование этого влияния в реакции фотокаталитического разложения аммиака.

Фотокатализаторы приготовили прокаливанием 1 г коммерческого диоксида титана Evonik P25 в течение трех часов при температуре от 400 °С до 800 °С. Для изучения фотокаталитических свойств синтезированных фотокатализаторов на их поверхность нанесли 1 масс. % платины. Полученные фотокатализаторы обозначили Pt/TiO<sub>2</sub>-T, где T – температура прокаливания образцов. Фотоэлектроды синтезировали методом центрифужного напыления платинированных образцов на токопроводящее стекло FTO 1×2 см<sup>2</sup>.

Методом рентгенофазового анализа подтвердили фазовый состав катализаторов. С ростом температуры прокаливания увеличивается доля рутила в образце. При 800°С происходит полный переход анатаза в рутил. Оптические свойства фотокатализаторов исследовали методом спектроскопии диффузного отражения. Все образцы чувствительны к действию УФ-излучения.

Каталитическую активность образцов изучали в растворе аммиака (4,0·10<sup>-3</sup> М, pH=10). Максимальная скорость образования водорода составила 324 мкмоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> в присутствии фотокатализатора Pt/TiO<sub>2</sub>-400. Уменьшение доли анатаза в образце сопровождается снижением скорости выделения водорода. Скорости образования азота не различаются в пределах ошибки измерения, наибольшая величина каталитической активности образования азота была получена в присутствии образца Pt/TiO<sub>2</sub>-500. Аналогичные результаты получены при изучении фотоэлектрохимических свойств образцов. Полученные закономерности связаны с положением краев зон анатаза и рутила. Все фотокатализаторы и фотоэлектроды являются стабильными.

Таким образом, на основании полученных результатов была установлена и интерпретирована четкая зависимость между фазовым составом диоксида титана и его каталитической и фотоэлектрохимической активностью в реакции разложения аммиака.

*Работа была поддержана грантом Российского научного фонда и Новосибирской области № 25-23-20073, <https://rscf.ru/project/25-23-20073/>.*

## Список литературы

1. I. Lucentini, X. Garcia, X. Vendrell, J. Llorca, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2021**, 60, 18560–18611.
2. E. Spatolisano, L.A. Pellegrini, A.R. de Angelis, S Cattaneo, E. Roccaro, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2023**, 62, 10813–10827.

# Исследование адсорбционных свойств $\text{NH}_2$ модифицированных Zr-UiO-66 по отношению к ионам Cu, Pd в водных растворах

И. В. Лякишев\*, Д. П. Мориллов, Т. С. Харламова

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*natusya1320@gmail.com

Металлоорганические каркасные полимеры (МОКП) – это класс пористых материалов, состоящих из ионов металлов или кластеров металлов, соединенных органическими лигандами. Данные материалы обладают высокой актуальностью в различных сферах применения, таких как катализ, хранение и разделение газов, сорбция веществ, благодаря возможности регулирования их структуры и свойств за счет выбора органических линкеров и широкого диапазона координационной геометрии [1]. Среди МОКП особый интерес представляют материалы на основе циркония (например, UiO-66), отличающиеся высокой химической и термической стабильностью, а также высокой универсальностью конструкции [2].

В данной работе рассматриваются адсорбционные свойства  $\text{NH}_2$ -модифицированного Zr-UiO-66 по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  в водных растворах.

Для исследования использовали UiO-66- $\text{NH}_2$ , содержащий 50% аминотерефталатных линкеров. Адсорбцию ионов проводили с использованием индивидуальных и эквимольных смешанных растворов  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с концентрациями металлов 0,15, 0,1, 0,05 и 0,02 моль/л. Индивидуальные исходные растворы 0,2 моль/л были приготовлены путем растворения заданного количества  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде с добавлением небольшого количества  $\text{HCl}$  для подавления гидролиза,  $\text{PdCl}_2$  в 2 моль/л растворе  $\text{HCl}$ ; более разбавленные растворы получали последовательным разбавлением исходных растворов. Смешанные растворы готовили из индивидуальных. Адсорбцию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  на МОКП проводили в течение двух часов при  $20^\circ\text{C}$  в термостатированном помещении, после чего концентрации ионов металлов в исходных растворах и растворах после адсорбции исследовали спектрофотометрически с использованием спектрофлуориметра CM 2203 (SOLAR, Беларусь) в диапазоне длин волн от 210 и до 1000 нм.

Были получены и проанализированы изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  на  $\text{NH}_2$ -модифицированном Zr-UiO-66 из индивидуальных и смешанных водных растворов. Установлено, что в исследуемом диапазоне концентраций UiO-66- $\text{NH}_2$  проявляет выраженную адсорбционную активность по отношению к анионам  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , но слабовыраженную активность по отношению к катионам  $\text{Cu}^{2+}$ . Адсорбция анионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  как из индивидуальных, так и из смешанных растворов, а также адсорбция катионов  $\text{Cu}^{2+}$  из индивидуальных растворов хорошо описывается изотермой адсорбции Ленгмюра. В докладе будут представлены параметры и предложены возможные механизмы адсорбции ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на UiO-66- $\text{NH}_2$  из индивидуальных и смешанных растворов  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

## Список литературы.

1. S.J. Garibay, S.M. Cohen, *Chemical Communications*, **2010**, 46, 7700–7702.
2. R. D'Amato, R. Bondi, I. Moghdad, F. Marmottini, M.J. McPherson, H. Naili, M. Taddei, F. Costantino, *Inorganic chemistry*, **2021**, 60, 14294–14301.

# Железocerамические композиционные материалы на основе $\text{Si}_3\text{N}_4$ , модифицированные $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , для фотокаталитической деградации фармацевтических загрязнителей

В. М. Макарова\*, С. С. Шандыбина

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*valerym.a.c@yandex.ru

Загрязнение водной среды фармацевтическими загрязнителями (ФЗ) представляет серьезную угрозу для окружающей среды. Передовые окислительные процессы представляют перспективный метод для очистки воды от ФЗ и основаны на генерации частиц-окислителей ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^\bullet$  и др.) Фотокатализ, как один из передовых процессов окисления, является экономичным и экологически безопасным способом окисления сложных загрязнителей в более простые, вплоть до углекислого газа и воды [1]. Ранее установлена [2] высокая фотокаталитическая активность железocerамических композиций на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в процессах деградации органических загрязнителей, обусловленная возможностью совмещения гетерогенного фотокатализа и реакции Фентона:  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$ . Большой интерес в фотокатализе представляют редкоземельные элементы (РЗЭ), которые обладают уникальной электронной структурой и оптическими свойствами [3]. Целью данной работы является окислительная деструкция ФЗ диклофенака (DCF) и кетопрофена (КТФ) с использованием композитов на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , модифицированных  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , при УФ облучении в отсутствие и с добавкой  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Железocerамические композиты получены методом автоволнового горения ферросилиция в азоте с различными добавками  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0, 1, 3, 5, 7 мас. %). Предварительную механохимическую активацию исходных смесей проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице типа АПФ (ускорение 60g) в течение 5 мин. Фазовый состав композитов изучали методом рентгеновской дифракции, морфологию поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), оптические свойства исследовали методом спектроскопии диффузного отражения (СДО). Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использовали для идентификации валентного состояния европия в полученных композициях. Фотокаталитические свойства композитов изучены на модельных реакциях разложения DCF и КТФ под УФ излучением ( $\lambda_{\text{max}}=254$  нм), в том числе с добавкой  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Навеска композита составляла  $1 \times 10^{-1}$  г, объем реакционной смеси – 10 мл, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  –  $1 \times 10^{-3}$  моль/л. Степень разложения загрязнителей после эксперимента (R, %) определяли методом УФ-спектрофотометрии.

Эффективность гетерогенного фотокатализа для диклофенака с использованием композитов невелика,  $R_{\text{DCF}}$  составляет 13–16% за 10 минут, что связано с низкой адсорбционной активностью композитов к ФЗ и его фотохимической стабильностью. Под воздействием УФ излучения кетопрофен разлагается незначительно ( $R_{\text{КТФ}}=13\%$ ). Использование композиции, не содержащей  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , повышает степень разложения до 26% в тех же условиях. Модифицирование композитов оксидом европия повышает эффективность гетерогенного фотокатализа для всех образцов, при этом наибольшая деградация достигнута при использовании композита с добавкой 7 мас. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $R_{\text{КТФ}}=42\%$ ). Внесение в раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  и создание pH 3 для оптимального протекания процесса Фентона ведет к росту концентрации  $\text{HO}^\bullet$  радикалов и увеличению степени разложения DCF до 68% при использовании композита с добавкой 5 мас. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и КТФ до 55% при использовании композита с добавкой 7 мас. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Таким образом, железocerамические композиции являются перспективными фотокатализаторами для очистки воды от ФЗ (DCF, КТФ).

*Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки (FSWM-2025-0013).*

## Список литературы

1. D. Ma, H. Yi, C. Lai et al., *Chemosphere*, **2021**, 275, 130104.
2. L.N. Skvortsova, V.M. Makarova, K.A. Dychko et al., *Russ. J. Appl. Chem.*, **2024**, 97, 422–428.
3. X. Zhao, Y. Jing, Z. Dai et al., *ACS omega*, **2024**, 9, 16868–16875.

# Композиты на основе Cu- и Fe-содержащих металлоорганических координационных полимеров и тканых материалов для сорбции летучих органических соединений

П. А. Мацкан\*, Г. В. Мамонтов

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*pmackan2002@gmail.com

На сегодняшний день актуальной задачей является поиск новых материалов и способов для очистки окружающей среды от вредных и токсичных загрязнителей, таких как летучие органические соединения, в частности бензол, н-гексан, толуол и др. [1]. Самые известные, популярные и эффективные методы – сорбционная и каталитическая очистка, которые требуют применения подходящих адсорбентов и катализаторов.

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП), обладающие высокой удельной площадью поверхности и большим разнообразием структур по сорбционной емкости сравнимы с коммерческими активированными углями, а также имеют различные активные центры, способствующие эффективному протеканию некоторых каталитических процессов. В частности, один из наиболее стабильных металлоорганических координационных полимеров MIL-100(Fe) способен разлагать органические загрязнители в присутствии пероксида водорода и/или источника излучения (процесс Фентона и фото-Фентона), а Cu-содержащий МОКП HKUST-1, синтез которого впервые выведен на промышленный уровень, обладает высокой сорбционной емкостью по отношению как к газам неорганического происхождения, так и парам органических веществ [2].

Но несмотря на вышеуказанные преимущества, легкая порошковая форма МОКП вызывает проблемы с формованием, использованием и извлечением отработанных катализаторов и сорбентов из реакционной среды, что ограничивает их применение в промышленности. Одним из путей решения этих проблем является создание композитных материалов, в которых МОКП физически или химически связаны с твердой поверхностью первичных носителей, в частности натуральных и синтетических тканей [3]. Однако существующие подходы к формированию МОКП на поверхности тканей либо представляют собой сложные многостадийные процессы, либо требуют использования токсичных растворителей или специального оборудования, либо приводят к формированию небольшого количества МОКП. В связи с этим, цель данной работы заключается в разработке эффективного подхода к созданию композитных материалов на основе металлоорганических координационных полимеров MIL-100(Fe), HKUST-1, хлопковой и ПЭТФ тканей с оценкой возможности их применения в сорбции толуола.

В настоящей работе была проведена серия синтезов HKUST-1 и MIL-100(Fe) при варьировании условий, установлено влияние параметров синтеза на особенности структуры полученных металлоорганических координационных полимеров. Подобран эффективный подход для иммобилизации HKUST-1 и MIL-100(Fe) на поверхности тканей из хлопка и полиэтилентерефталата: предварительная пропитка тканей раствором соли предшественника ионов металла. Исследовано влияние введения металлоорганических координационных полимеров на поверхность тканей на их сорбционную емкость по отношению к парам толуола в статических условиях.

*Работа выполнена при поддержке программы стратегического развития Томского государственного университета «Приоритет 2030» (проект № 2.5.10.25 ПП).*

## Список литературы

1. Zhou X. et al., *Chemosphere*, **2023**, 313, 137489.
2. T. Zhao, S. Nie, M. Luo et al., *J. Alloy. Compd.*, **2024**, 974, 172897.
3. K. Ma, K.B. Idrees, F. A. Son et al., *Chem. Mater.*, **2020**, 32, 17, 7120–7140.

# Катализаторы 100-xPdxNi@UiO-66-NH<sub>2</sub> селективного гидрирования

## 5-гидроксиметилфурфуrolа

Д. П. Мориллов\*, Т. С. Харламова

Томский государственный университет, Томск, Россия

ejsinov@mail.ru

Биомасса является доступным и возобновляемым ресурсом, представляющим собой перспективную альтернативу ископаемым топливам. Одним из продуктов переработки биомассы является 5-гидроксиметилфурфуrol (ГМФ), являющаяся молекулой-платформой для синтеза ценных продуктов. Каталитическое гидрирование ГМФ открывает пути к получению таких соединений, как 2,5-диметилфуран, 2,5-дигидроксиметилтетрагидрофуран и 2,5-дигидроксиметилфуран, используемых при производстве полимеров, а также в качестве компонента биотоплив. Для эффективного проведения данного процесса требуются высокоактивные и селективные катализаторы.

Zr-содержащие металлоорганические каркасные полимеры (МОКП) со структурой UiO-66 зарекомендовали себя как перспективные носители для катализаторов на основе благородных и других переходных металлов благодаря их высокой химической и термической стабильности, высокой удельной поверхности и заданной пористой структуре, возможности стабилизации и однородного распределения металлов в порах носителя. Дополнительная функционализация UiO-66 позволяет регулировать функциональные свойства МОКП, необходимые для создания на их основе эффективных моно- и биметаллических каталитических материалов.

В данной работе исследовано формирование активных центров в 100-xPdxNi@UiO-66-NH<sub>2</sub> катализаторах гидрирования 5-гидроксиметилфурфуrolа. Катализаторы с общим содержанием металла 2 масс.% получены путем восстановления прекурсоров металлов в пористом пространстве Zr-UiO-66, модифицированного аминогруппами.

Исходные МОКП и катализаторы на их основе охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, КР- и ИК-спектроскопии, а также исследованы адсорбционные свойства носителя по отношению к прекурсорам Pd и Ni в водных растворах. Каталитические свойства образцов изучены в реакции восстановления ГМФ водородом в реакторе Parr 4560 (Parr, США) при 160 °C, 15 атм H<sub>2</sub>, концентрации ГМФ 0,05 моль/л и мольном отношении ГМФ/металл 100.

В докладе будут представлены результаты исследований адсорбционных свойств UiO-66-NH<sub>2</sub> по отношению к прекурсорам металлов, состава и структурных особенностей 100-xPdxNi@UiO-66-NH<sub>2</sub> материалов на различных этапах их формирования, а также их каталитических свойств в реакции гидрирования ГМФ.

### Список литературы

1. P. Sudarsanam, Ruyi Zhong, Sander Van den Bosch et al, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 8340.
2. K.L. Timofeev, O.V. Vodyankina, *Reaction Chem. Engin.*, **2021**, 6, 3, 418
3. V. Choudhary, S. H. Mushrif, C. Ho, A. Anderko, V. Nikolakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 3997.
4. X. Kong, Y. Zhu, Z. Fang, J. A. Kozinski, I. S. Butler, L. Xu, H. Song, X. Wei, *Green Chem.*, **2018**, 20, 3657.

# Исследование стабильности $\text{Ag-Cu/Ce}_{0.4}\text{Sn}_{0.35}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ катализаторов в процессах окисления СО и сажи

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

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*murtazalieva.anka@yandex.ru

Проблема очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания остается одной из ключевых экологических задач, поскольку неполное сгорание дизельного и бензинового топлив приводит к образованию канцерогенных выбросов СО и твердых частиц сажи. Несмотря на высокую активность катализаторов на основе благородных металлов в окислении таких загрязнителей [1, 2], их высокая стоимость, а также склонность к спеканию и отравлению делают актуальной разработку более экономичных, но не менее эффективных каталитических материалов. Кроме того, для практического применения катализаторов критически важна их стабильная работа в условиях, близких к реальным, когда достигаются высокие температуры, и газовая смесь содержит различные отравляющие компоненты и/или водяной пар.

Предыдущие исследования [3, 4] показали, что  $\text{Ag-Cu}$  системы, нанесенные на смешанный оксидный носитель  $\text{CeSnZrO}_x$ , являются перспективными для окисления сажи и монооксида углерода, что связано с совокупным влиянием таких параметров, как текстурные характеристики, дефектность, редокс свойства, взаимодействие металл–носитель, а также взаимное расположение и синергетический эффект активных центров на поверхности катализатора. Целью настоящей работы стало изучение стабильности  $\text{Ag-Cu/CeSnZrO}_x$  катализаторов в процессах окисления СО и сажи.

Серия катализаторов ( $\Sigma\text{Ag,Cu} = 2$  масс. %) была получена методом последовательной пропитки носителя водными растворами  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с последующей сушкой и прокаливанием при 300 °С. Исследование фазового состава, текстуры, структуры, морфологии и химического состояния поверхности синтезированных образцов проводилось комплексом физико-химических методов (РФА, низкотемпературная сорбция  $\text{N}_2$ , КР-спектроскопия, ПЭМ, РФЭС, ТПВ- $\text{H}_2$ ). Для изучения стабильности носителя и катализаторов на его основе при повышенных температурах их подвергали термическому старению при 650 °С в течение 10 часов. Каталитическая активность была исследована в процессах окисления СО и сажи, в т.ч. в присутствии паров воды (2 об. %).

В докладе будет обсуждено влияние обработки катализаторов при повышенных температурах, а также условий каталитического процесса на их физико-химические свойства, стабильность и активность.

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

## Список литературы

1. С. Feng, X. Liu, T. Zhu, M. Tian, *Environmental Science and Pollution Research*, **2021**, 28, 24847–24871.
2. N. R. Prasad, S.V. Singh, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2020**, 8, 103954.
3. M.V. Grabchenko, N.N. Mikheeva, N.V. Dorofeeva, A.M. Murtazalieva [et al.], *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2024**, 12, 114600.
4. A.M. Murtazalieva, M.V. Grabchenko, O.A. Stonkus, M.A. Salaev, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2025**, in press.

# Влияние добавки Ir в системы OMS-2 и Ce/OMS-2 на каталитические свойства в процессе CO-SCR

П. Н. Никитина\*, Е. Д. Блинов, О. В. Водянкина

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*polusha2903@gmail.com

Загрязнение воздуха оксидами азота ( $\text{NO}_x$ ) представляет серьёзную угрозу здоровью и экологии. Эффективным методом их удаления является селективное каталитическое восстановление (SCR), где в качестве восстановителя может использоваться угарный газ (CO), что позволяет одновременно очищать выбросы от  $\text{NO}_x$  и CO. Перспективными катализаторами для этого процесса CO-SCR являются материалы на основе оксида марганца со структурой криптомелана (OMS-2), обладающие сравнительно высокой каталитической активностью в процессе восстановления оксидов азота при низких температурах [1, 2]. Однако их эффективность снижается при высокой влажности. Перспективным подходом для улучшения характеристик OMS-2 является модификация добавками, такими как церий или иридий, которые могут повысить каталитическую активность и устойчивость к каталитическим ядам [2].

Целью данной работы является исследование влияния добавки иридия (Ir) на физико-химические и каталитические свойства систем OMS-2 и Ce/OMS-2 в процессе селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  монооксидом углерода (CO-SCR).

В ходе работы был приготовлен OMS-2 методом соосаждения из растворов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  с последующей гидротермальной обработкой (ГТО), затем методом контролируемого осаждения (deposition-precipitation) была проведена модификация церием (5 мол. %) [3]. На оба образца (OMS-2 и Ce/OMS-2) был нанесен иридий (1 масс. %) из раствора комплексной соли  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$  методом пропитки по влагоемкости из ацетона. Исследования фазового, элементного состава (РФА, КР-спектроскопией, СЭМ) и текстурных характеристик (БЭТ) показали, что для модифицированных образцов сохраняется кристаллическая структура криптомелана, характерная для немодифицированного OMS-2. При этом, по данным методов температурно-программируемого восстановления в токе CO и  $\text{H}_2$ , введение модификаторов (церия и иридия) существенно влияет на восстановительные свойства, значительно снижая основные температурные максимумы восстановления. Результаты каталитических исследований показали, что церийсодержащий OMS-2 проявляет большую активность, при этом образцы, модифицированные иридием, показывают значительную активность и селективность при более низких температурах, достигая полной конверсии NO при 200 °C для Ir/Ce/OMS-2 и 250 °C для Ir/OMS-2, и полной селективности по  $\text{N}_2$  при 300 °C. Результаты каталитических исследований в присутствии паров воды будут обсуждены в докладе.

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

## Список литературы

1. C. Cai et al., *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2023**, 11, 6, 111589.
2. Z. Gholami et al., *Catalysis Reviews*, **2021**, 63, 1, 68–119.
3. E.D. Blinov et al., *Nanomaterials*, **2025**, 15, 3, 166.

# Модификация MIL-125 и UiO-66: оптимизация условий фотокатализа для эффективного получения водорода в водно-органической среде

С. Н. Никулаичев\*, О. А. Реутова, О. В. Водянкина

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*nikulaichev.s.n@gmail.com

Перспективным решением в области получения водорода является фотокаталитическое разложение воды под действием солнечного света — доступного и возобновляемого энергетического ресурса. В связи с этим актуальной задачей современной химии материалов остаётся разработка эффективных фотокатализаторов [1]. Металлорганические координационные полимеры (МОКП) за последние два десятилетия зарекомендовали себя в качестве перспективных материалов для создания фотокатализаторов нового поколения.

Особый интерес в качестве фотокатализаторов вызывают титансодержащие МОКП, в частности MIL-125(Ti) и замещённый MIL-125-NH<sub>2</sub>. Благодаря введению аминогрупп (-NH<sub>2</sub>) в структуру органического лиганда, удаётся достичь сужения ширины запрещённой зоны и смещения спектра поглощения в область видимого света, что делает модифицированный MIL-125-NH<sub>2</sub> привлекательным для фотогенерации водорода в мягких условиях [2]. В качестве второго объекта в настоящей работе исследован МОКП со структурой UiO-66, на основе которого была приготовлена серия образцов, модифицированных катионами титана, без и с использованием NH<sub>2</sub>-замещённой терефталевой кислоты в качестве лиганда. Объекты данного рода на данный момент мало изучены в области фотокаталитического получения водорода.

Целью данной работы является исследование влияния строения фотокатализаторов на основе МОКП на процесс фотовыделения водорода, а также оптимизация условий фотокаталитического эксперимента путем варьирования состава реакционной смеси для обеспечения стабильной работы фотокатализатора и максимального выхода водорода в водно-органической среде.

Полученные материалы были охарактеризованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>, ИК-спектроскопии, ЭСДО. Активность фотокатализаторов была исследована в реакции выделения водорода по методике, описанной в работе [3]. В качестве жертвенного реагента использовали смесь ацетонитрила, ТЭОА, с варьированием содержания воды. В систему добавлялся со-катализатор – H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (в расчёте на 1 мас.% от навески фотокатализатора).

Удельная площадь поверхности не модифицированных образцов составляла 1700 м<sup>2</sup>/г и 1470 м<sup>2</sup>/г для MIL-125(Ti) и UiO-66 соответственно, а для модифицированных образцов NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) – 1500 м<sup>2</sup>/г и NH<sub>2</sub>-Ti-UiO-66 – 1000 м<sup>2</sup>/г соответственно.

Максимальный выход водорода в течение 3 часов фотокатализа составил 5630 мкмоль/г(кат) и 2100 мкмоль/г(кат) для образцов NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) и NH<sub>2</sub>-Ti-UiO-66 соответственно.

В докладе будут представлены результаты исследования влияния строения модифицированных МОКП на эффективность процесса фотовыделения водорода при изменении длины волны излучения (375 и 410 нм) и природы жертвенного реагента.

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

## Список литературы

1. С. Li et al., *Industrial Chemistry & Materials*, **2023**, 1, 1, 9–38.
2. J.Q. Ye et al., *Inorganic Chemistry*, **2023**, 62, 51, 21396–21408.
3. O.A. Reutova et al., *ACS Applied Nano Materials*, **2024**, 7, 14, 17062–17073.

# Влияние условий приготовления на формирование структуры

## Zr-UiO-66 и Zr-UiO-66-Py материалов

Е. Г. Околелова\*, К. Л. Тимофеев, Т. С. Харламова

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*elizaveta\_okolelova@mail.ru

Развитие технологий в области переработки биомассы требует поиска новых функциональных материалов, способных эффективно перерабатывать возобновляемое сырьё в ценные продукты. Одним из перспективных направлений в этой области является применение металлорганических координационных полимеров (МОКП), обладающих высокой удельной поверхностью, термической стабильностью и селективностью. За последнее время было опубликовано значительное количество работ, посвящённых использованию МОКП в различных областях [1, 2]. Среди большого количества известных МОКП большой интерес представляют каркасные полимеры на основе Zr со структурой UiO-66 (Zr-UiO-66) в виду их высокой термической стабильности [2]. При этом введение различных функциональных групп (NH<sub>2</sub>, пиридиновое кольцо, OH и др.) в структуру Zr-UiO-66 позволяет дополнительно регулировать каталитические свойства получаемых материалов.

Данная работа посвящена исследованию влияния условий синтеза на формирование структуры UiO-66 с использованием 1,4-бензолдикарбоновой (Zr-UiO-66) и 2,5-пиридиндикарбоновой (Zr-UiO-66-Py) кислот в качестве линкеров.

Синтез материалов проводили сольвотермальным методом, используя растворы прекурсоров в ДМФА с добавлением HCl при 120 °С. Структуру полученных материалов исследовали методами рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота.

Установлено, что в определенных ранее условиях синтеза [3] для образца Zr-UiO-66 наблюдается формирование выраженной кристаллической и пористой структуры UiO-66. В то же время при использовании 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты в качестве линкера наблюдается нарушение формирования структуры UiO-66 в стандартных условиях. В докладе будут представлены результаты по влиянию условий приготовления, в том числе времени старения осадка, концентрации соляной кислоты на формирование заданной структуры Zr-UiO-66-Py материалов.

### Список литературы

1. D. Yang, X. Liu, W. Zhao, Q. Yan, F. Song, T. Wang, Y. Dai, X. Wan, C. Zhou, Y. Yang, *EcoMat.* **2021**, 3, 6, 12159.
2. Y. Bai, Y. Dou, L. Xie, W. Rutledge, J. Li, H. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 2327.
3. K.L. Timofeev, S.A. Kulinich, T.S. Kharlamova, *Molecules*, **2023**, 28, 3916.

# Влияние способа приготовления Ti-UiO-66 на структуру катализатора и каталитические свойства в реакции каскадного превращения

## дигидроксиацетона в молочную кислоту

П. А. Петров\*, С. Н. Никулаичев, О. В. Водянкина

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*petrovpavel2003@outlook.com

В настоящее время процессы получения ценных продуктов, таких как бифункциональные органические кислоты, из биовозобновляемого сырья являются перспективным направлением в области зеленой химии [1]. Особый интерес представляет каскадное превращение дигидроксиацетона (ДГА) в молочную кислоту (МК), где важную роль играют кислотные центры Льюиса, способные регулировать скорость и селективность процесса [2].

Для синтеза серии образцов Ti-UiO-66 использовали титаноцен в качестве источника титана, терефталевую кислоту и два различных предшественника циркония — нитрат цирконила и хлорид циркония. При этом было выявлено, что замена нитрата на хлорид приводит к формированию образца заметно отличающегося цвета: тёмноокрашенного (почти чёрного) в случае нитрата и светло-серого (почти белого) при использовании хлорида.

Предполагается, что различие в окраске образцов связано с совокупностью факторов: особенностями внедрения титана в каркас UiO-66, степенью дефектности структуры и возможным изменением соотношения  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$  при различных условиях синтеза. Дополнительно нельзя исключать влияние циклопентадиенильных лигандов титаноцена, которые при разложении или частичной карбонизации способны придавать материалу более тёмный оттенок. Совокупность этих факторов может влиять на количество и природу кислотных центров Льюиса, что напрямую влияет на каталитическую активность материала в целевой реакции.

Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции  $N_2$ , СТА и РФЛА, а также испытаны в реакции жидкофазного превращения ДГА в МК. Состав продуктов реакции определяли методом ВЭЖХ.

В докладе будут представлены результаты сравнительного анализа влияния природы предшественников циркония на морфологию, текстурные и электронные характеристики Ti-UiO-66, а также обсуждена взаимосвязь наблюдаемых различий с их каталитической активностью в реакции изомеризации ДГА в МК.

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

### Список литературы

1. W. Deng, Y. Wang, N. Yan, *Current opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **2016**, 2, 54–58.
2. C. Rasrendra et al, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 768–777.

# Катализаторы неокислительного дегидрирования этана на основе допированного диоксида циркония

А. А. Поляков\*, Т. А. Бугрова

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*andreyopoluyakov3341@gmail.com

Применение этилена во многих областях химической промышленности и увеличение объемов его потребления способствуют развитию исследований новых эффективных методов его получения. Каталитическое дегидрирование алканов является перспективным методом получения олефинов благодаря высокой селективности по продукту, простоте разделения газовой смеси и меньшей энергоемкости, по сравнению с пиролизом. Однако дегидрирование имеет ряд серьезных недостатков, связанных с высокой эндотермичностью процесса, термодинамическими ограничениями, дезактивацией катализаторов вследствие углеотложения [1-3]. В связи с этим большинство исследований направлены на совершенствование данной технологии за счет разработки более эффективных и стабильных катализаторов. Целью данной работы было получение катализаторов на основе  $ZrO_2$ , допированного Cr, Fe, Cu и Ga и исследование их физико-химических свойств и активности в реакции дегидрирования этана в этилен.

Методом соосаждения была получена серия катализаторов на основе оксида циркония, в который были введены добавки оксидов металлов. В качестве предшественников использовался  $ZrO(NO_3)_2$  совместно с  $Cr(NO_3)_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Ga(NO_3)_3$ ,  $Cu(NO_3)_2$ . В качестве осадителя был использован  $Na_2CO_3$ . После осаждения осадок выдерживали в маточном растворе около 2-х часов, отфильтровывали, сушили при 120 °С в течение 12 часов и прокаливали при 650 °С в течение 4-х часов.

Согласно исследованиям фазового состава введение металла в структуру  $ZrO_2$  для всех полученных образцов приводит к формированию только тетрагональной фазы оксида циркония. Наличие твердого раствора косвенно подтверждается смещением рефлексов фазы оксида циркония в область больших углов  $2\theta$ . Образцы характеризуются мезопористой структурой, но по сравнению с  $ZrO_2$ , полученным тем же методом, для допированных образцов наблюдается увеличение удельной площади поверхности (с 8 до 39  $m^2/g$ ) и сдвиг максимума пика распределения пор по размерам в область с 2 до 25 нм. По результатам, полученным методом СЭМ обнаружено, что поверхностное распределение основных элементов во всех образцах равномерное, а области избыточных концентраций отсутствуют. Поверхностная концентрация допирующего компонента близка к расчетной, однако для образцов с хромом и железом занижена. Профили ТПВ- $H_2$  для полученных образцов в диапазоне температур 25–850 °С характеризуются несколькими пиками поглощения водорода, соответствующими, как восстановлению допирующего металла, так и возможному увеличению степени восстановления решеточного  $Zr^{4+}$ . Установлено, что введение металла в структуру  $ZrO_2$  способствует полному удалению карбонатов, полученных или оставшихся при соосаждении.

Каталитические свойства образцов в реакции неокислительного дегидрирования этана исследовались в циклическом режиме на проточной установке. Эксперимент включал в себя стадии окисления, восстановления и взаимодействия с этаном при различных температурах. С ростом температуры для всех образцов наблюдается закономерное увеличение конверсии этана. Наибольшую активность показал образец, содержащий хром. Наиболее селективным является образец, содержащий медь, достигающий максимальной конверсии около 18-22% при 750 °С с селективностью 80-90%.

## Список литературы

1. Т. Р. Otroshchenko, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, *J. Catal.*, **2017**, 356, 197–205.
2. J.J.H.B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B.M. Weckhuysen, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 10613–10653.
3. Y. Dai, X. Gao, Q. Wang, X. Wan, C. Zhou, Y. Yang, *Chem. Rev.*, **2021**, 50, 5590–5630.

# Ag/CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол в присутствии NaBH<sub>4</sub>

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

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*dianakirmas@gmail.com

Нитроароматические соединения, в частности 4-нитрофенол (4-НФ), относятся к устойчивым органическим загрязнителям, оказывающим токсичное воздействие на живые организмы и окружающую среду. Одним из перспективных методов их обезвреживания является каталитическое восстановление до менее токсичных аминифенолов. Применение оксидов переходных металлов, таких как CeO<sub>2</sub>, FeO<sub>x</sub>, а также их комбинации в различных соотношениях в качестве носителей для Ag катализаторов способствует стабилизации наночастиц серебра и кооперации активных центров Ag и оксидных носителей за счет взаимодействия металл-оксид металла, что в свою очередь, ведет к увеличению их каталитической активности в восстановительных процессах. Кроме того, на каталитические свойства Ag катализаторов будут влиять условия предварительной обработки в ходе которой происходит формирование активных центров восстановления 4-НФ.

Целью данной работы является установление влияния предварительной восстановительной обработки Ag-содержащих CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с различным мольным соотношением Ce/Fe на их каталитические свойства в реакции восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия.

Серия образцов носителей на основе Ce-Fe оксидных систем получены цитратным методом. Были получены два индивидуальных (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) и два смешанных (1Ce6Fe, 3Ce2Fe) образца, где индексы обозначают мольное содержание Ce и Fe. Катализаторы с 2 и 5 масс.% серебра были приготовлены методом пропитки по влагоемкости из раствора AgNO<sub>3</sub>. Все образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов: низкотемпературная сорбция N<sub>2</sub>, РФА, КР, ТПВ-Н<sub>2</sub>, ПЭМ.

Индивидуальный CeO<sub>2</sub> кристаллизуется в структуре флюорита. Для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерно сосуществование α- и γ-фазы, причем в образце 1Ce6Fe доминирует γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано значительное уширение рефлексов смешанных CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с индивидуальными оксидами, что свидетельствует об уменьшении среднего размера кристаллитов. Этот вывод согласуется с результатами адсорбционных измерений, демонстрирующими увеличение удельной площади поверхности для смешанных образцов обеих серий. Показано, что Ag на поверхности находится в высокодисперсном рентгеноаморфном состоянии.

Исследование образцов методом ТПВ-Н<sub>2</sub> выявило различия в восстановительном поведении индивидуальных и смешанных оксидных систем. Индивидуальные оксидные носители демонстрируют последовательный процесс восстановления поверхности и объемной фазы. На ТПВ-Н<sub>2</sub> профиле смешанных образцов наблюдается более сложная картина восстановления, что связано со взаимным влиянием CeO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на образование дополнительных кислородных вакансий. Это подтверждается данными, полученными методом КР-спектроскопии. При этом взаимодействие Ag с поверхностью оксидов способствует снижению температуры восстановления, что свидетельствует о повышении реакционной способности поверхности катализаторов.

Каталитическая активность образцов в реакции восстановления 4-НФ в присутствии NaBH<sub>4</sub> оценивалась путем расчета эффективной константы скорости в кинетической модели псевдопервого порядка. Для обеих серий катализаторов показаны значительно большие скорости реакции для смешанных систем, что связано с улучшенными текстурными и окислительно-восстановительными свойствами, а также с взаимодействием Ag и поверхности оксидных носителей.

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

# Катализаторы $\text{Ni-La}_{(1-y)/2}\text{Ce}_{(1-y)/2}\text{Pr}_y\text{O}_x$ для углекислотной конверсии метана, приготовленные одностадийным методом

П. К. Пуганенко\*, Н. В. Дорофеева, О. В. Водянкина

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*putanenko.p@mail.ru

Процесс углекислотной конверсии метана (УКМ) является перспективным способом получения синтез-газа, поскольку обеспечивает мольное соотношение компонентов  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ , востребованное для реакций гидроформилирования и получения высокомолекулярных углеводородов по методу Фишера-Тропша. Наиболее подходящие в силу низкой стоимости и высокой активности никелевые катализаторы склонны к интенсивному углеотложению в ходе реакции, что приводит к инкапсуляции активного компонента и потере активности. Общим подходом получения стабильных катализаторов УКМ является обеспечение высокой дисперсности никеля с сильным взаимодействием «металл-носитель», что обеспечивает устойчивость активного компонента к спеканию при высоких температурах процесса и способствует образованию реакционноспособных форм углерода. Кроме того, для повышения стабильности катализаторов предложено наносить Ni на носители, содержащие оксиды редкоземельных элементов, обладающие высокоосновными ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) или окислительными ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) свойствами [1, 2].

В данной работе исследуются структура, физико-химические и каталитические свойства Ni-содержащих катализаторов на основе смешанных оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$  с мольным соотношением  $\text{La}:\text{Ce} = 1$  и содержанием празеодима 1, 5 и 10 мол.% ( $\text{Ni-La}_{(1-y)/2}\text{Ce}_{(1-y)/2}\text{Pr}_y\text{O}_x$ ). Катализаторы были приготовлены одностадийным цитратным методом. Комплексом методов охарактеризованы фазовый состав, физико-химические свойства поверхности катализаторов, процесс формирования активного компонента, количество и структура продуктов углеотложения на отработанных катализаторах. Каталитические свойства систем  $\text{Ni-La}_{(1-y)/2}\text{Ce}_{(1-y)/2}\text{Pr}_y\text{O}_x$  исследованы в реакции УКМ в изотермическом режиме при 650 °C в течение 8 ч.

Установлено, что свежеприготовленные предшественники катализаторов содержат две фазы – NiO и твердый раствор замещения  $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$  со структурой флюорита. Параметры элементарной ячейки  $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$  зависят от содержания празеодима и составляют 5,548-5,553 Å. Восстановительная обработка полученных систем приводит к формированию частиц металлического никеля с размером ОКР 8-10 нм, равномерно распределенных по поверхности по данным СЭМ. Структура твердого раствора сохраняется, параметр ячейки при восстановлении увеличивается до 5,558-5,569 Å.

Для всех катализаторов характерно сохранение начальных конверсий реагентов и отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$ , близкого к 1. Наибольшую активность и стабильность проявил образец состава  $\text{Ni-La}_{0,475}\text{Ce}_{0,475}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_x$  со значениями конверсий  $\text{CH}_4$  59,2 % и  $\text{CO}_2$  71,9 %. Для образца с 10 мол.% празеодима характерна более низкая начальная активность (конверсии  $\text{CH}_4$  51,9 % и  $\text{CO}_2$  66,0 %), вероятно связанная с частичной сегрегацией компонентов носителя, блокирующих активные центры. Для катализаторов, модифицированных празеодимом, характерно низкое углеотложение по сравнению с немодифицированным образцом: 1,2-2,0 мас.% против 19,9 мас.%. Применение одностадийного цитратного метода в сочетании с модификацией образцов празеодимом обуславливают высокую дисперсность частиц никеля, что приводит к оптимальному соотношению скоростей образования и газификации продуктов углеотложения и высокой стабильности катализаторов.

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

## Список литературы

1. P.K. Putanenko, N.V. Dorofeeva, T.S. Kharlamova et al., *Materials*, **2023**, 16, 7701.
2. Н.В. Дорофеева, П.К. Пуганенко, В.А. Светличный et al., *Катализ в промышленности*, **2025**, 25, 37–50.

## Синтез и исследование полиоксометаллатов на основе Мо

К. Л. Тимофеев\*, Д. Ю. Савенко, О. В. Водянкина

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*kvintkl@gmail.com

Полиоксометаллаты (ПОМы) – сложные неорганические комплексы, представляющие собой кластеры переходных металлов (Мо, V, W, Nb и т.д.) в высших степенях окисления и атомы кислорода [1]. В связи с тем, что ПОМы могут включать в свой состав несколько металлов, кислород, фосфор и др. свойства таких комплексов, а также области применения, весьма разнообразны. Наиболее интересным являются ПОМы со структурой Кеггина, которую можно выразить формулой  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , где X –  $P^{5+}$ ,  $Si^{4+}$  или  $B^{3+}$ , M – Мо, V, W и др. Такие структуры обладают высокой термической стабильностью и реакционной способностью [2].

Синтез ПОМа  $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$  проводили в круглодонной колбе с нагреванием смеси  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  и  $H_3PO_4$  в 200 мл  $H_2O$  при 100 °С. Синтез катализаторов одностадийным методом проводили при гидротермальной обработке смеси  $Si(C_2H_5O)_4+H_2O+HNO_3$  с добавлением свежесинтезированного  $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$  либо коммерческого  $H_7[PMo_{12}O_{40}]$  с перемешиванием 1 ч при комнатной температуре и последующей гидротермальной обработке 72 ч при 50 °С в сушильном шкафу. Синтез катализаторов пропиткой по влагоемкости проводили на обработанном в аммиаке при разных интервалах времени и 120 °С коммерческом КСКГ с использованием в качестве активного компонента, синтезированного  $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$  либо коммерческого  $H_7[PMo_{12}O_{40}]$ .

Все полученные катализаторы исследовали рядом физико-химических методов, таких как спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгенофазовый анализ и инфракрасная спектроскопия.

Согласно полученным данным, в ходе пропитки по влагоемкости были получены катализаторы ПОМ/ $SiO_2$ , где ПОМ =  $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$  либо  $H_7[PMo_{12}O_{40}]$  со структурой Кеггина, что подтверждается данными КР-спектроскопии, где присутствуют характерные полосы в при 246, 605, 886 и 980  $cm^{-1}$ . Тем не менее, по данным КР-спектроскопии помимо структур Кеггина образцы содержат примесь  $MoO_3$  с ярко выраженными полосами в области 800  $cm^{-1}$ . Наблюдаемые результаты хорошо коррелируют с данными РФА, где также наблюдается наличие фазы гексагонального  $MoO_3$ .

В случае образцов, полученных одностадийным методом, согласно данным ИК-спектроскопии, так же наблюдается формированием ПОМов со структурой Кеггина, на что указывают характерные колебания  $Mo-O_c-Mo$ ,  $Mo-O_d$ ,  $\nu(P-O_a)$  и  $V=O$  при 800, 975, 1100 и 1200  $cm^{-1}$ , соответственно. Более того, наличие оксидов  $MoO_3$  не зафиксировано данным методом. Введение Cs позволяет получать полиоксометаллаты со структурой Кеггина одностадийным методом, в то время как изменение температуры прокаливая с 350 °С до 400 °С не влияет на структуру полученных катализаторов.

Показано, что наиболее эффективным методом синтеза катализаторов состава ПОМ/ $SiO_2$  является одностадийный метод синтеза, так как позволяет сформировать активный компонент заданной структуры и снизить образование оксида  $MoO_3$ .

### Список литературы

1. Z. Liang, L. Haolong, *Molecules*, **2019**, 24, 3425.
2. W. Miao, P. Jingyu, W. Jingping, N. Jingyang, *Coordination Chemistry Reviews*, **2024**, 508, 215730.

## Алфавитный указатель

<b>Б</b>	
Бабенко П.А.	19
<i>Бельская О.Б</i>	8
<b>В</b>	
Волокитина А.В.	20
<b>Г</b>	
<i>Гулина Л.Б.</i>	9
<i>Гуревич С.А.</i>	10
<i>Гущин А.Л.</i>	11
<b>З</b>	
Золотухина А.И.	21
<b>К</b>	
<i>Каичев В.В.</i>	12
<i>Козлова Е.А.</i>	13
Корепанов В.Е.	22
Костенко А.И.	23
Кузнецова Е.Г.	24
<b>Л</b>	
Лобода Е.М.	25
Ломакина В.А.	26
Лякишев И.В.	27
<b>М</b>	
Макарова В.М.	28
Мацкан П.А.	29
Мориллов Д.П.	30
Муртазалиева А.М.	31
<b>Н</b>	
Никитина П.Н.	32
Никулаичев С.Н.	33
<b>О</b>	
Околелова Е.Г.	34
<b>П</b>	
Петров П.А.	35
Поляков А.А.	36
Понизовная Д.А.	37
Путаненко П.К.	38
<b>С</b>	
<i>Синев М.Ю.</i>	14
<b>Т</b>	
<i>Таран О.П.</i>	15
<i>Тарханова И.Г.</i>	16
Тимофеев К.Л.	39
<b>Ч</b>	
<i>Чепкасов И.В.</i>	17