

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

Голубина Елена Владимировна

**Взаимодействие металл-носитель в дизайне гетерогенных катализаторов
на основе d-металлов для реакций с участием водорода и окисления CO**

1.4.14 - Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 2024

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Научный консультант – **Локтева Екатерина Сергеевна**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты – **Максимов Антон Львович**
доктор химических наук, доцент, профессор РАН, член-корреспондент РАН
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, директор

Сульман Михаил Геннадьевич
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», Химико-технологический факультет; заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации

Флид Виталий Рафаилович
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К.Сыркина

Защита диссертации состоится «31» мая 2024 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. СХА (преп.).
e-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (адрес: г. Москва, Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2914>

Автореферат разослан «___» марта 2024 г.

Ученый секретарь совета МГУ.014.3,
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Направленное формирование гетерогенных каталитических систем для промышленных химических и нефтехимических процессов является важной задачей современной науки. Для синтеза гетерогенных катализаторов с заданными свойствами необходимо глубокое понимание механизмов реакций, протекающих на их поверхности. В случае катализаторов, включающих наночастицы металла на носителе, мощным способом управления активностью и селективностью является регулирование взаимодействия металл-носитель (ВМН)¹ [1-4]. Оно может включать электронные эффекты, стабилизацию и декорирование поверхности металлических частиц носителем, образование новых каталитических центров или фаз в местах контакта и т. д. Перечисленные эффекты воздействуют на адсорбционные свойства поверхности катализатора и способность к активации связей в молекулах реагентов, что и определяет каталитические свойства.

Состав активных центров катализаторов на основе наночастиц металлов может варьироваться от одиночных атомов до группы из нескольких атомов. При малых размерах частиц значительный вклад в свойства активного центра вносит степень координационной ненасыщенности атомов металла, которая приводит к более сильному ВМН по сравнению с физической адсорбцией. В результате для реакций, которые могут протекать по различным маршрутам в зависимости от структуры активного центра, небольшие изменения свойств поверхности катализатора существенно влияют на селективность процесса.

В ряде случаев ВМН обеспечивает появление активных центров новой природы на границе контакта металл-носитель. При использовании оксидных носителей сила ВМН варьируется от небольшой, вызывающей перераспределение электронной плотности на границе носитель - нанесенная наночастица металла, до истинного химического взаимодействия. Мало изучено сильное взаимодействие металлов с углеродными носителями, приводящее, например, к образованию фазы карбида металла на поверхности катализатора.

Реакции с участием водорода (гидродеchlorирование (ГДХ) хлорированных органических соединений, селективное гидрирование фенилацетилена (ФА) до

¹ Список использованных в тексте сокращений приведен в конце автореферата.

стирола) и окисление СО кислородом имеют одновременно научную и практическую значимость. Реакция ГДХ, заключающаяся в замене хлора на водород, является перспективным способом переработки и утилизации хлорированных органических загрязнителей [5]. Она исключает образование токсичных побочных продуктов (фосген, диоксины), характерных для окислительных превращений хлорорганических соединений. ГДХ подходит для утилизации широкого круга молекул, от хлорбензолов и CCl_4 до полихлорированных стойких органических загрязнителей, таких как полихлорированные бифенилы и гексахлорбензол. Селективное гидрирование ФА до стирола используют в промышленности для очистки стирола, мономера в производстве полистирола, от этой примеси. Повышение селективности гидрирования тройной связи до двойной возможно за счет изменения адсорбционных свойств поверхности, а именно снижения энергии адсорбции стирола. Окисление СО проводят в трехмаршрутных конверторах дожигания выхлопных газов, при очистке водорода для топливных элементов и в других промышленно важных процессах. Наряду с практической значимостью, эти реакции чувствительны к свойствам поверхности катализатора и могут быть использованы для выявления изменений, вызванных проявлением эффекта ВМН.

Понимание фундаментальных основ процессов, происходящих на границе металл-носитель, обеспечивает возможность управления степенью такого взаимодействия, а следовательно, важно для разработки методик получения гетерогенных катализаторов с заданными свойствами на основе наночастиц металлов. Особенно важно понимание природы ВМН и подбор способов для направленного регулирования свойств гетерогенных катализаторов для систем, приготовленных новыми оригинальными методами: лазерное электродиспергирование (ЛЭД), бесконтактная плавка металла в присутствии углеводорода (БППУ), пиролиз пропитанных солями металла древесных опилок (ППДО). Особенности ВМН в таких системах мало изучены и нуждаются в понимании и обобщении.

Цели и задачи работы

Цель работы состояла в выявлении фундаментальных основ ВМН в гетерогенных катализаторах, включающих наночастицы переходных металлов, приготовленных традиционными и новыми оригинальными методами, и

контролируемом формировании каталитически активных центров на основе анализа ВМН.

Для решения проблемы управления эффективностью нанесенных гетерогенных катализаторов в реакциях ГДХ, гидрирования ФА и окисления СО в работе поставлены следующие задачи:

1. Оптимизация свойств катализатора варьированием ВМН за счет изменения свойств носителя:

- термическая и/или химическая обработка носителя для регулирования размера наночастиц при синтезе катализаторов (на примере биоморфных композитов, синтезированных методом ППДО);

- выбор носителя, обладающего проводящими или непроводящими свойствами, с целью регулирования электронного состояния нанесенного компонента (на примере ЛЭД катализаторов);

- варьирование количества функциональных групп поверхности носителя, способных координировать катион металла, для изменения ВМН с целью контроля соотношения Ni^0/Ni^{2+} на стадии приготовления (на примере катализаторов на наноалмазе);

2. Регулирование условий синтеза катализатора с целью направленного изменения ВМН:

- нанесение наночастиц металлов, сформированных без контакта с поверхностью носителя, и варьирование степени покрытия поверхности носителя такими частицами (на примере ЛЭД катализаторов);

- одновременное формирование наночастиц металла и носителя, приводящее к изменению типа ВМН по сравнению с традиционными методами (на примере катализаторов Pd-ZrO₂ и композитов металл-углерод, синтезированных методами БППУ и ППДО);

- варьирование условий термической окислительной и восстановительной обработок катализатора с целью управления типом связывания активного компонента с носителем (на примере изменения доли нестехиометрических шпинельных форм в катализаторах Ni/Al₂O₃).

3. Управление степенью взаимодействия каталитически активного металла с носителем путем модификации состава катализатора:

- создание на поверхности носителя слоя модификатора (гетерополисоединение или второй металл), препятствующего непосредственному контакту металл-носитель (на примере систем Ni/Al₂O₃ приготовленных методами пропитки и ЛЭД);

- введение в состав активного центра второго металла с целью модифицирования гидрирующей способности или изменения адсорбционных характеристик активных центров, образованных вследствие ВМН (на примере NiPd ЛЭД катализаторов, композитов PdCo-C, приготовленных методом ППДО, и NiZn/HA);

4. Создание новых активных центров на основе дефектной углеродной оболочки, контактирующей с наночастицей металла (на примере композитов металл-углерод, синтезированных методами БППУ и ППДО).

Объект и предмет исследования.

Объектами исследования в работе служили катализаторы, включающие наночастицы металлов, а также оксидные или углеродные носители:

- Системы, полученные нанесением на поверхность носителя (Al₂O₃, ВОПГ, Сибунит) наночастиц металлов, заранее приготовленных методом ЛЭД (Pd, Pt, Ni, Au, NiPd) или стабилизацией в коллоидной дисперсии (Ni).
- Композиты металл-углерод, полученные методами БППУ (Ni, Fe) или ППДО (Pd, Co, PdCo).
- Наночастицы, нанесенные на поверхность HA пропиткой из раствора солей (Pd, Ni, Au, NiZn) или из коллоидной дисперсии (Au).
- Наночастицы палладия или никеля на оксидных носителях (Al₂O₃, ZrO₂), в которых активные центры формировали на поверхности готового носителя, либо в ходе совместного синтеза с носителем, в том числе с использованием биотемплатов (древесные опилки, целлюлоза).

Предметом исследования служили особенности ВМН в перечисленных системах, влияние ВМН на физико-химические и каталитические свойства в процессах ГДХ хлорированных углеводородов, селективного гидрирования ФА в стирол и окисления СО.

Методология диссертационного исследования

Работа представляет собой экспериментальное исследование. Для определения направлений формирования активных центров и регулирования ВМН каталитические системы синтезировали как традиционными (пропитка, осаждение), так и новыми методами (ЛЭД, ППДО, БППУ). Варьирование свойств поверхности катализатора достигалось с помощью совокупности экспериментальных подходов: (1) использование носителей различной природы, (2) модифицирование поверхности носителя, (3) формирование наночастиц металла на носителе или отдельно, что меняет тип контакта металла с носителем, (4) создание каталитических композитных систем металл-углерод со структурой «ядро-оболочка».

Каталитические свойства определяли в реакциях ГДХ хлорированных органических соединений (хлорбензол, 1,3,5-трихлорбензол, гексахлорбензол, 2,4,8-трихлордифензофуран), гидрирования ФА и окисления СО. Каталитические испытания проводили в условиях проточного реактора и/или реактора периодического действия. Степень ВМН и другие физико-химические свойства выявляли с помощью методов РФЭС, ИКДО $\text{CO}_{\text{адс}}$, ТПВ- H_2 , СЭМ, ПЭМ, XAFS-спектроскопии и др.

Научная новизна

Научная новизна работы обусловлена комплексом подходов к направленному формированию и регулированию свойств каталитически активных центров за счет варьирования ВМН. В работе впервые выявлены особенности ВМН в составе катализаторов на основе наночастиц *d*-металлов, приготовленных новыми оригинальными методами: (1) нанесение на подложку наночастиц металлов, полученных методом ЛЭД или стабилизированных в коллоидной дисперсии; (2) формирование композитов металл-углерод методом БППУ (3) одностадийный метод ППДО; (4) нанесение наночастиц на поверхность детонационного наноалмаза.

Определены способы направленного регулирования эффективности катализаторов в реакциях ГДХ, гидрирования ФА и окисления СО путем управления степенью ВМН. Выявлены подходы к модификации ВМН и других физико-химических характеристик за счет варьирования условий синтеза, особенностей взаимного расположения наночастиц металла и носителя, состава функционального покрова поверхности носителя, позволяющие осуществлять направленный дизайн

высокоэффективных каталитических систем. В работе получены новые сведения о проявлении ВМН в каталитических системах, синтезированных на основе заранее сформированных индивидуальных наночастиц металлов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Найденные в диссертационной работе оригинальные подходы к регулированию ВМН в традиционных и новых каталитических системах, включающих наночастицы *d*-металлов, имеют важное значение для разработки теоретических основ направленного синтеза нанесенных гетерогенных катализаторов.

Практическая значимость работы определяется разработкой новых способов направленного регулирования свойств поверхности катализаторов, включающих наночастицы металлов и углеродные/оксидные подложки, и предназначенных для реакций ГДХ, селективного гидрирования, окисления СО. Предложенные в работе новые катализаторы с оптимизированной степенью ВМН проявили улучшенные каталитические свойства (повышенная удельная каталитическая активность в ГДХ ХБ и полихлорированных органических соединений, окислении СО, повышенная селективность образования стирола из ФА) по сравнению с традиционными катализаторами. Показана высокая эффективность возможность катализаторов Pd-C и Pd/HA для утилизации полихлорированных органических экотоксикантов (гексахлорбензол, полихлорированные дибензофураны).

Положения, выносимые на защиту:

1. Регулирование степени заполнения поверхности M/Al_2O_3 металлическими наночастицами ($M = Ni, Pd, Pt, NiPt$) методом ЛЭД позволяет повысить каталитическую активность в гидродеchlorировании хлорированных органических соединений и окислении СО за счет оптимизации условий переноса электронов между частицами металла и между металлом и носителем и зарядового состояния металла; нанесение биметаллических (PdNi) наночастиц или изменение последовательности их нанесения (Ni, Au) меняет способность окисленных форм к восстановлению и эффективность в катализе.

2. Метод пиролиза пропитанных солями металлов опилок обеспечивает образование эффективных катализаторов ГДХ за счет стабилизации наночастиц Pd

или CoO узкого размерного диапазона поверхностной углеродной оболочкой, препятствующей их агрегации в ходе синтеза и каталитической реакции.

3. Взаимодействие металла с дефектной графеновой оболочкой толщиной 1-3 слоя в нанокompозитах Me@C (Me=Fe, Ni) со структурой «ядро-оболочка», а также присутствие дефектов графеновых слоев совместно обеспечивают возможность активации молекулы H₂ на поверхности графена и высокую эффективность в реакциях с участием водорода (гидродехлорирование хлорбензола, гидрирование фенилацетилена).

4. Варьирование состава кислородсодержащих функциональных групп поверхности детонационного наноалмаза, а также добавление ZnO, меняет степень взаимодействия металла (Pd, Ni, Au) с носителем и селективность гидрирования фенилацетилена до стирола.

5. Одностадийный синтез композиций Pd-ZrO₂ в присутствии биотемплата (древесные опилки, целлюлоза) обеспечивает образование неоднородных по составу смешанно-оксидных форм Pd_xZr_yO_z, обладающих повышенной селективностью в образовании частично дехлорированных продуктов превращения 1,3,5-трихлорбензола; в отсутствие биотемплата образуются более однородные по составу формы Pd_xZr_yO_z, активные в газофазном гидродехлорировании хлорбензола.

6. Модифицирование поверхности Al₂O₃ слоем гетерополисоединения на основе Mo и/или W снижает содержание никелевой шпинели и улучшает каталитические свойства Ni/Al₂O₃ в гидродехлорировании хлорбензолов и селективность гидрирования фенилацетилена до стирола за счет появления новых дополнительных центров диссоциативной адсорбции H₂.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных методов проведения каталитического эксперимента и физико-химических исследований, надежного оборудования, воспроизводимости получаемых данных, анализа и сопоставления результатов, полученных в работе различными методами, с известными из литературы. Достоверность подтверждается публикацией результатов исследований в рецензируемых журналах высокого научного уровня.

Результаты исследований и основные положения диссертации представлены автором лично или с соавторами на международных и российских конференциях: X International Conference on Nanostructured Materials NANO2010 (Roma, Italy, 2010), 5th Conference on bandgap materials – progress in synthesis and applications and 7th Diamond and Related Films together with 2nd International Workshop on science and applications of nanoscale diamond materials (Zakopane, Poland, 2010), Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, Россия, 2011), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, Россия, 2011), Europacat X (Glasgow, UK, 2011), 5th International FEZA Conference (Valencia, Spain, 2011), IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions. (St.Petersburg, Russia, 2012), 10th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals (Turku, Finland, 2013), International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (St.Petersburg, Russia, 2013), 2-й Российский конгресс «Роскатализ» (Самара, Россия, 2014), Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts – PREPA11 (Louvain-Le-Neuve, Belgium, 2014), XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources” (Kazan, Russia, 2015), Mechanisms of Catalytic Reactions. X International Conference – MCR-X (Svetlogorsk, Russia, 2016), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, Россия, 2017), III Всероссийская конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, Россия, 2018), International scientific conference “Catalysis for a Sustainable World” (Moscow, Russia, 2020).

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в определении направления исследования, постановке целей и задач представляемой работы, выбору подходов к их решению. Представленные результаты исследования получены лично автором работы, при его непосредственном участии или под его руководством. Экспериментальная часть работы выполнена автором лично, либо совместно с соавторами. Часть исследованных каталитических систем синтезированы соавторами, а вклад автора состоял в организации, проведении и интерпретации результатов каталитических испытаний и физико-химических исследований. Катализаторы, приготовленные методом ЛЭД, синтезированы сотрудниками Лаборатории полупроводниковой

квантовой электроники ФТИ РАН им. А.Ф.Иоффе (группа проф. С.А.Гуревича). Часть образцов Ni/Al₂O₃, модифицированных ГПС, любезно предоставлены для исследования к.х.н. М.Д.Навалихиной (ОИВТ РАН). Композиты металл-углерод со структурой «ядро-оболочка» получены сотрудниками Лаборатории прикладного магнетизма ИФМ им. М.Н.Михеева УрО РАН (группа проф. А.Е.Ермакова). Исследование Ni/HA катализаторов методом XAFS-спектроскопии проведено совместно с д.ф.-м.н. Я.В.Зубавичусом и к.ф.-м.н. А.А.Велигжанином (НИЦ «Курчатовский институт»). В работах, опубликованных в соавторстве, вклад соискателя для работ, посвященных рассмотрению эффектов взаимодействия металл-оксидный носитель, составляет от 40 до 80%, а для работ, посвященных системам металл-углеродный носитель, составляет от 60 до 80%.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 32 печатные работы, в том числе 31 статья (общим объемом 33.96 печатных листов) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ» и 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы

Материал диссертации изложен на 262 страницах машинописного текста. Диссертация включает введение, 3 главы, заключение, список сокращений и список литературы. Текст проиллюстрирован 133 рисунками, 17 таблицами. Библиографический список содержит 338 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность изучения эффекта ВМН в катализаторах, полученных как новыми, так и традиционными методами, на основе наночастиц металлов d-подгруппы на оксидных и углеродных носителях, перечислены объекты исследования, сформулированы цель и задачи работы, обоснованы ее новизна и практическая значимость.

Первая глава посвящена анализу современного состояния научных исследований по тематике диссертационной работы. В первом разделе главы приведен обзор возможных типов ВМН в нанесенных гетерогенных катализаторах.

Проведено обобщение имеющихся в научной литературе сведений о влиянии ВМН на каталитические свойства систем на основе d-металлов. Второй раздел посвящен анализу факторов, влияющих на эффективность катализаторов в реакциях ГДХ хлорированных органических соединений, гидрирования ФА и окисления СО.

Вторая и третья главы посвящены обсуждению полученных в работе результатов. В начале каждой главы описаны объекты исследования, методики синтеза катализаторов, проведения физико-химических исследований, каталитических экспериментов и анализа состава реакционной смеси. Материал сгруппирован в соответствии с природой носителей для катализаторов (оксидные и углеродные носители) и со способом формирования наночастиц металлов (непосредственно на поверхности носителя, осаждением восстановленных частиц на поверхность носителя, одностадийным ППДО, стабилизацией нанесением тонкой углеродной оболочки). Также в работе выявляли возможность изменения степени ВМН за счет добавления модификатора (ГПС) или второго активного металла.

Глава 2. Взаимодействия металл-носитель в каталитических системах на основе Ni, Pd и Pt на оксидных носителях

Данная глава посвящена определению путей и способов формирования активных центров в Ni- и Pd-содержащих каталитических системах на оксидных носителях, в первую очередь за счет изменения степени ВМН. Объектами исследования в этой главе служили два типа систем, принципиально различающихся по способу формирования нанесенных наночастиц металлов. Первая группа катализаторов (Ni/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ и Pd/ZrO₂) получена традиционными методами пропитки или осаждения, где образование наночастиц металлов происходило непосредственно на поверхности оксидного носителя. В процессе приготовления второй группы систем (Ni/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, NiPd/Al₂O₃, NiAu/Al₂O₃) использованы оригинальные способы нанесения заранее сформированных наночастиц металлов на поверхность носителя: методом ЛЭД или из коллоидной дисперсии. Образование наночастиц металлов в этом случае проходило вне поверхности носителя в газовой фазе либо в растворе.

2.1 Взаимодействие металл-носитель в катализаторах Ni/Al₂O₃, полученных формированием Ni на поверхности носителя

Серию катализаторов Ni/Al₂O₃ с содержанием Ni 2-10 масс.% готовили пропиткой Al₂O₃ водным раствором Ni(NO₃)₂. Степень ВМН регулировали варьированием температур прокаливания и восстановления прекурсоров. Далее эти образцы обозначены X%Ni/Al₂O₃–[T_c/T_r], где X – содержание Ni в образце (масс.%), T_c и T_r – температуры прокаливания и восстановления H₂ (в °С) соответственно.

В литературе имеется мало систематических данных о влиянии температуры сушки и прокаливания/восстановления водородом на каталитические свойства Ni/Al₂O₃ катализаторов, хотя в ходе таких обработок очень вероятно возникновение ВМН. В работе температуру сушки/прокаливания на воздухе предшественника катализатора варьировали в широком температурном диапазоне (110 – 550 °С). Методами адсорбции/десорбции N₂, СЭМ-ЭДА и ПЭМ-ЭДА показано, что использованные температурные обработки мало влияют на размер частиц Ni, а также иные текстурные и морфологические характеристики катализаторов.

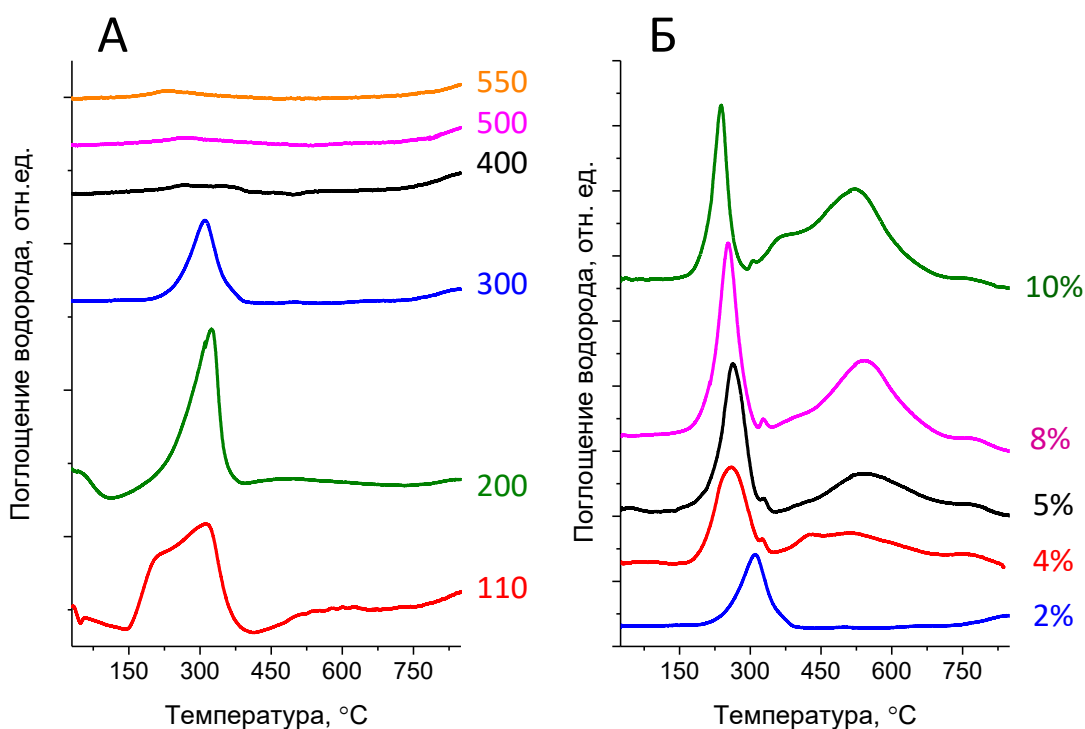


Рисунок 1. Профили ТПВ-H₂ невосстановленных предшественников катализаторов (А): 2 %Ni/Al₂O₃, обработанных на воздухе (110 - 550°С), и (Б): (2 – 10%)Ni/Al₂O₃, прокаленных при 300°С

Методом ТПВ-Н₂, весьма информативным для таких целей, показано, что температура максимальной скорости восстановления Ni²⁺ зависит от степени ВМН. Метод позволил различить формы Ni²⁺ даже при их невысоком содержании. Содержание различных форм Ni²⁺ служило признаком изменения степени ВМН в катализаторах Ni/Al₂O₃ в зависимости от условий сушки/прокаливания.

Полное разложение Ni(NO₃)₂ протекает при температуре выше 200°C, это подтверждает отсутствие пика поглощения H₂ при 210°C в профилях ТПВ-Н₂ образцов, прокаленных при 300-550°C (Рисунок 1 А). Пик поглощения H₂ при 310°C в профилях ТПВ-Н₂ образцов, обработанных на воздухе при 110, 200 и 300°C, соответствует восстановлению α-NiO (физически адсорбированного на поверхности носителя). В образцах, прокаленных при 400°C и выше, проявляется сильное ВМН (появление никель-алюминиевой шпинели). Об этом свидетельствует отсутствие поглощения H₂ до 800°C и небольшое повышение сигнала при температурах выше 800°C. Для образцов Ni/Al₂O₃-[300/-] увеличение содержания Ni выше 4% приводит к появлению нескольких широких пиков поглощения H₂ в интервале от 400 до 650°C (Рисунок 1 Б), которые связаны с образованием различных форм β-NiO (нестехиометрические шпинели, обогащенные NiO или Al₂O₃). Согласно количественной оценке поглощения H₂, содержание α-NiO в образцах (4 - 10%) Ni/Al₂O₃-[300/-] практически одинаково. Дальнейшее увеличение массовой доли Ni приводит к возрастанию содержания поверхностных шпинельных форм. Следовательно, интервал прокаливания предшественника катализатора от 300 до 400°C является ключевым для изменения типа ВМН. Прокаливание при 400°C и выше приводит к исчезновению слабосвязанной формы NiO и полному связыванию Ni²⁺ с носителем.

Методами ТПВ-Н₂ и РФЭС установлены особенности восстановления различных форм Ni²⁺. Обработка в токе H₂ при 450°C образцов, прокаленных при температуре до 300°C, позволяет восстановить большую часть Ni²⁺. Однако при контакте с воздухом происходит быстрое окисление Ni⁰. Сильно связанные с поверхностью формы Ni²⁺ не восстанавливаются при этой температуре. В спектре Ni2p образца 6%Ni/Al₂O₃-[550/450] доля компоненты Ni⁰ составляет около 8% от общего содержания никеля.

Сравнение Ni/Al₂O₃ катализаторов, характеризующихся различной степенью ВМН, позволило выявить активность различных форм Ni²⁺ в реакции ГДХ ХБ. Для каждого образца, восстановленного непосредственно перед опытом, проводили реакцию в изотермическом режиме до достижения постоянного значения конверсии ХБ (Рисунок 2), а температуру опыта ступенчато повышали и затем понижали.

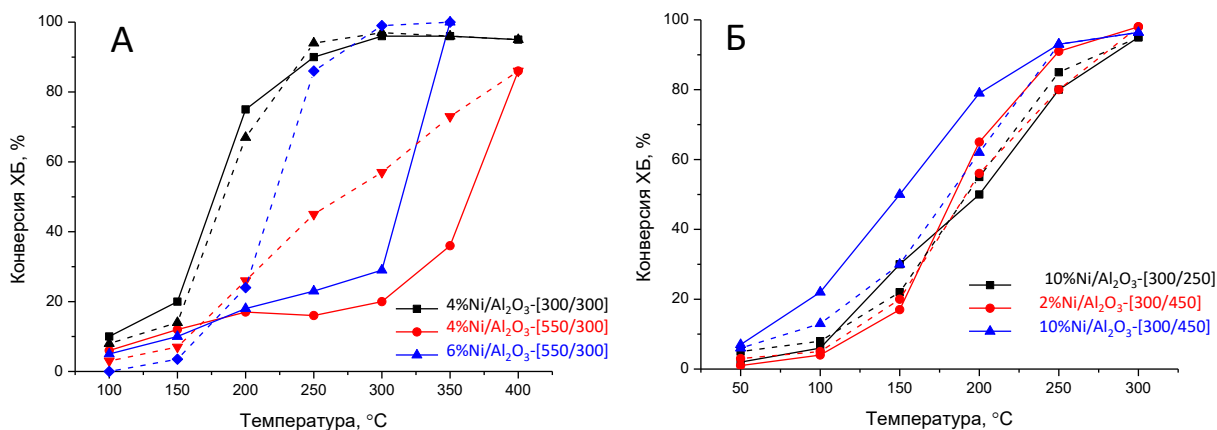


Рисунок 2. Влияние содержания Ni в Ni/Al₂O₃, температуры прокаливания и восстановления на конверсию ХБ (сплошные и пунктирные линии – повышение и понижение температуры соответственно). Условия реакции: РНСК, изотермический режим, непрерывная подача ХБ

Низкая активность образцов Ni/Al₂O₃-[550/300] связана с малым содержанием Ni⁰, т.к. недостаточно высокая температура обработки H₂ не позволяла восстановить сильно связанные формы Ni²⁺. В присутствии H₂ в ходе предварительной обработки или в реакционных условиях при T >300°C в катализаторах образуется Ni⁰, что обеспечивает высокую активность при 350 и 400°C, а также в ходе дальнейшего ступенчатого снижения температуры реакции. Оптимизация степени ВМН за счет регулирования температур прокаливания и восстановления позволила повысить эффективность катализатора Ni/Al₂O₃ в ГДХ ХБ: температура достижения 50% конверсии ХБ (T₅₀) для всех оптимизированных систем лежит в интервале 150 – 200°C, что существенно ниже по сравнению с T₅₀ (около 275°C) для 15 масс.% Ni/Al₂O₃, достигнутой в работе [6] в схожих условиях.

На основании зависимостей конверсии ХБ от времени и исследования образцов после ГДХ установлено, что под действием выделяющегося HCl происходит частичное хлорирование Ni⁰, но при переходе к более высокой температуре реакции NiCl₂ восстанавливается водородом из реакционной среды.

2.2 Варьирование степени ВМН в Ni и Pd- катализаторах на Al₂O₃

С целью изменения степени ВМН и повышения эффективности Ni/Al₂O₃ катализаторов ГДХ, приготовленных пропиткой носителя, использовали несколько подходов: (1) покрытие поверхности носителя ГПС молибдена и/или вольфрама со структурой Кеггина, что позволяло исключить непосредственный контакт Ni с поверхностью Al₂O₃; (2) модифицирование небольшими добавками Pd.

Эффективным способом изменения степени ВМН в Ni/Al₂O₃ оказалось модифицирование поверхности Al₂O₃ слоем ГПС: 6 масс.% H₈[Si(W₂O₇)₆] (ГПС_{W(6)}); 20 масс. % K₄[SiMo₆W₆O₄₀] (ГПС_{MoW(20)}) или K₄[SiW₁₂O₄₀] (ГПС_{W(20)}). Методами ПЭМ, СЭМ-ЭДА и РФА установлено равномерное распределение модификатора и наночастиц Ni по поверхности всех катализаторов.

После нанесения ГПС вид спектров ИК ДО СО_{адс} меняется (Рисунок 3): исчезают п.п. в области 2235–2240 и 2002–2205 см⁻¹, а интенсивность п.п. 2209–2215 см⁻¹ повышается. Такие изменения показывают, что ГПС блокирует ЛКЦ типа L₁ и L₃, а количество ЛКЦ-L₂, наоборот, повышается. Это связано с переходом части катионов алюминия в новое состояние, совпадающее по координационному числу с центрами ЛКЦ-L₂, а также с образованием новых центров с участием фрагментов оксида вольфрама, образующихся при частичном разложении ГПС.

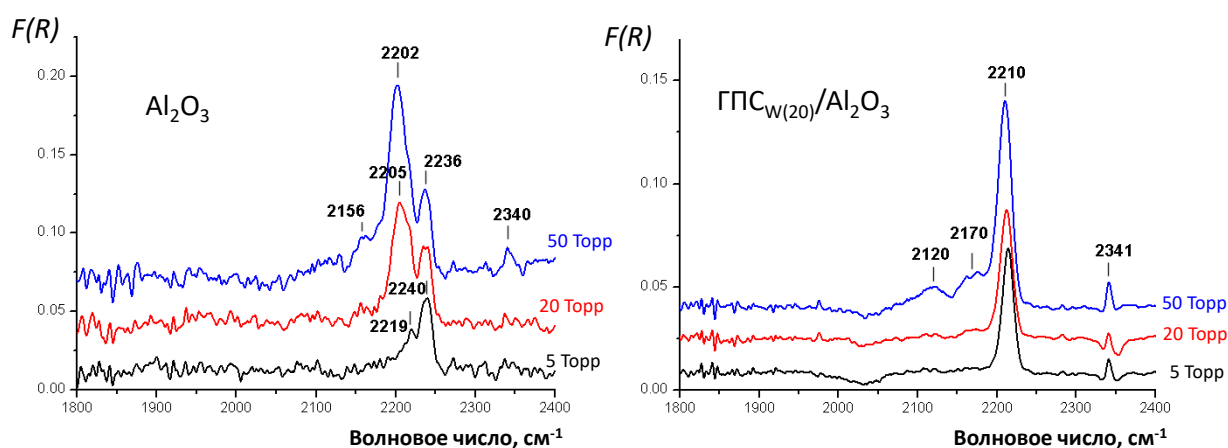


Рисунок 3. Спектры ИК ДО СО_{адс} для образцов Al₂O₃ и ГПС_{W(20)}/Al₂O₃, зарегистрированные при различных давлениях СО

Методами ТПВ-Н₂, ИК ДО СО_{адс} и РФЭС выявлены особенности ВМН в модифицированных ГПС катализаторах Ni/Al₂O₃. По данным ТПВ-Н₂ невосстановленных прекурсоров NiO/ГПС_{W(6)}/Al₂O₃ и NiO/ГПС_{MoW(6)}/Al₂O₃ с малым

содержанием модификатора, доля сильно связанной формы Ni^{2+} не снижается, а даже немного увеличивается по сравнению с $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в результате взаимодействия с нанесенным ГПС. В образцах, модифицированных 20 масс.% ГПС, на снижение роли поверхности Al_2O_3 при формировании нанесенных частиц никеля также указывает исчезновение ЛКЦ носителя после введения ГПС. Добавление ГПС в состав катализатора снижает ВМН в системе $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и предотвращает образование трудно восстанавливаемых $\text{Ni}-\text{Al}$ шпинелей. При этом на поверхности появляются новые соединения типа NiWO_4 вследствие взаимодействия Ni с ГПС или WO_3 , который образуется в ходе термического разложения ГПС при прокаливании.

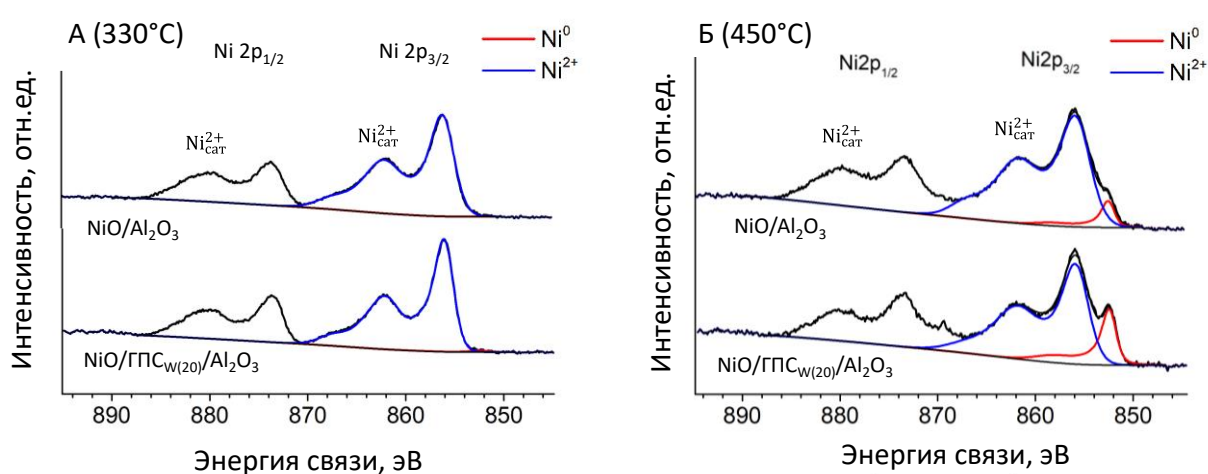


Рисунок 4. РФЭС ВР спектры Ni 2p катализаторов после *in situ* обработки H_2 в каталитической ячейке РФЭС спектрометра при 330 (А) и 450°C (Б)

Методом РФЭС с *in situ* обработкой H_2 показано, что изменение степени ВМН вследствие модифицирования поверхности Al_2O_3 слоем ГПС повышает способность Ni^{2+} к восстановлению при температуре выше 330°C: доля Ni^0 в $\text{Ni}/\text{GPC}_{\text{w}(20)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после восстановления при 450°C, составила около 19 ат.%, а в не модифицированном - около 9 ат.%. (Рисунок 4). Анализ спектров РФЭС W4f показал, что на поверхности модифицированных образцов вольфрам присутствует в окисленном виде W^{6+} , а после восстановления при 450°C дополнительно появляется только небольшое количество (около 1 ат.%) W^0 . Вольфрам в других степенях окисления на поверхности не найден.

Все модифицированные Ni-содержащие катализаторы оказались более эффективными по сравнению с немодифицированными в реакциях газофазного ГДХ ХБ, селективного гидрирования ФА до стирола и мультифазного ГДХ

1,3,5-трихлорбензола. Среди образцов, модифицированных небольшим количеством ГПС, наиболее эффективными в ГДХ ХБ оказались катализаторы на основе ГПС_{MoW} (Рисунок 5).

Методами ИКДО CO_{адс} и РФЭС показано, что в реакционной среде ГДХ, содержащей H₂, происходит частичное восстановление ГПС с образованием WO₃ и/или MoO₃ при использовании в качестве модификатора ГПС_W или ГПС_{MoW} соответственно. Восстановление ГПС сопровождается его дегидратацией, при этом в структуре Кеггина на месте позиций кислорода возникают анионные вакансии, которые могут служить дополнительными центрами активации H₂.

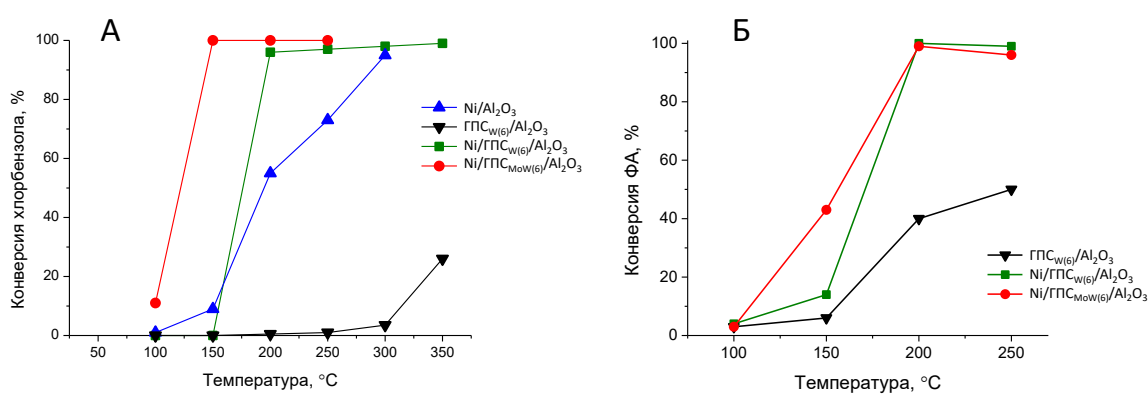


Рисунок 5. Температурная зависимость конверсии ХБ (А) и ФА (Б) в присутствии ГПС_{W(6)}/Al₂O₃, Ni/ГПС_{W(6)}/Al₂O₃ и Ni/ГПС_{MoW(6)}/Al₂O₃. Условия реакции: РНСК, изотермический режим, непрерывная подача (ХБ), имп. подача (ФА)

Предположения о роли ГПС подтверждаются результатами каталитического гидрирования ФА. Модифицированный ГПС носитель ГПС_{W(6)}/Al₂O₃ проявил активность и в этой реакции: при 250°C конверсия ФА составила около 50%, однако Ni катализаторы более активны. Способность Ni к диссоциативной адсорбции H₂ выше по сравнению с ГПС, причем активный водород по механизму спилловера может перетекать на носитель ГПС_{W(6)}/Al₂O₃. Дефекты в структуре ГПС способствуют координированию ФА. В результате совместного действия ГПС и Ni конверсия ФА повышается.

Таким образом, модифицирование поверхности Al₂O₃ слоем ГПС на основе Mo и/или W позволяет регулировать степень ВМН в системе Ni-Al₂O₃ и ее каталитические свойства в ГДХ хлорбензола и гидрировании ФА.

2.3. Взаимодействие металл-носитель в системах на основе ZrO_2

В отличие от системы Ni/Al_2O_3 , при взаимодействии d-металлов с ZrO_2 объемные смешанные Ni-Zr-O фазы не образуются. Но и в таких системах возможно изменение адсорбционных свойств поверхности на границе контакта металл-носитель. Объектами исследования в этом разделе работы служили катализаторы Pd/ZrO_2 , полученные осаждением $Pd(OH)_2$ на ZrO_2 , а также системы $Pd-ZrO_2$ и $Ni-ZrO_2$, приготовленные совместным осаждением компонентов, в том числе с использованием биотемплатов (сосновые опилки, целлюлоза).

По данным СЭМ, биоморфные образцы сохраняют морфологию биотемплата (Рисунок 6 А, Б). Согласно ПЭМ, средний размер частиц Pd повышается в ряду $PdZrO_2 < Pd-ZrO_2_{\text{древ}} < Pd-ZrO_2_{\text{целл}}$ (Рисунок 6 В).

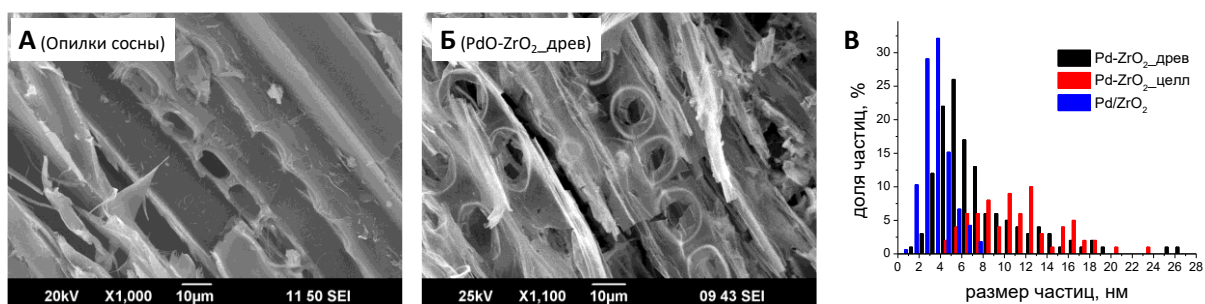


Рисунок 6. Микрофотографии СЭМ биотемплата (опилки сосны) (А) и биоморфного $Pd-ZrO_2_{\text{древ}}$ (Б); распределение частиц Pd по размерам в составе Pd/ZrO_2 , $Pd-ZrO_2_{\text{древ}}$ и $Pd-ZrO_2_{\text{целл}}$ (В)

Методом ТПВ- H_2 установлено, что сильное ВМН характерно для всех образцов $Pd-ZrO_2$. В результате часть Pd образует поверхностные шпинели ($Pd_xZr_yO_z$). Ключевая роль формы $Pd_xZr_yO_z$ в обеспечении каталитической эффективности подтверждается сравнением свойств катализаторов, в которых ZrO_2 модифицировали введением Al_2O_3 (от 1 до 10 мольн. %). Наиболее активным оказался катализатор $Pd/(ZrO_2+1\text{ мольн. \% } Al_2O_3)$, на поверхности которого методом ИКДО $CO_{\text{адс}}$ обнаружено максимальное содержание связанной с носителем формы $Pd_xZr_yO_z$.

Соотношение Pd/Zr в образующемся $Pd_xZr_yO_z$ влияет на адсорбционные свойства поверхности и, следовательно, на селективность реакции ГДХ. По данным ТПВ- H_2 , в биоморфных образцах образуются соединения $Pd_xZr_yO_z$ неоднородного состава, и это приводит к снижению селективности образования бензола из

полихлорированных бензолов за счет образования частично дехлорированных бензолов в процессе ГДХ в жидкой фазе. Образование $Pd_xZr_yO_z$ однородного состава на поверхности PdO/ZrO_2 благоприятствует полному ГДХ с образованием преимущественно бензола, а также дальнейшему гидрированию бензола до циклогексана. Таким образом, в зависимости от условий проведения реакции и целевого продукта возможен целенаправленный синтез наиболее эффективного катализатора, в котором оптимизированы размер частиц палладия, степень ВМН и состав смешанных оксидов в местах контакта металла с носителем.

2.4. Взаимодействие металл - оксидный носитель в ЛЭД системах

В работе впервые выявлены особенности ВМН в катализаторах, включающих Pd, Ni, Au, Pt, NiPd наносили на оксидные и углеродные носители методом ЛЭД. Исследованные в данном разделе образцы далее обозначены $\theta_M(X\%)M/Al_2O_3$ _лэд, где θ_M - степень покрытия поверхности носителя наночастицами, X% - содержание металла (масс.%), M – нанесенный металл/металлы (Ni, Pd, Pt, Au, NiPd). Для сравнения также получали образцы $X\%Ni/Al_2O_3$ _кд осаждением наночастиц никеля из коллоидной дисперсии.

Размер наночастиц металлов, которые формируются методом ЛЭД, не зависит от θ (Рисунок 7). Это позволяет нивелировать вклад размерных эффектов и выделить именно влияние степени покрытия поверхности носителя частицами металла и контактов металл-металл и металл-носитель на каталитическую активность. Степень заполнения поверхности частицами металла рассчитывали из геометрических параметров этих частиц, учитывая, что нанесение происходит только на внешнюю поверхность гранул носителя (Al_2O_3), или по величине электрической проводимости слоев наночастиц. Время нанесения, соответствующее изменению режима проводимости от прыжкового к металлическому в результате появления большого количества тесно контактирующих между собой наночастиц металла, принималось равным времени формирования однослойного покрытия ($\theta = 1$). Оба способа расчета давали схожие значения θ . Важно подчеркнуть, что формирование сплошных пленок металла в методе ЛЭД не происходит даже при заполнении поверхности $\theta=1$ и более. Это подтверждено анализом методом сканирующей туннельной микроскопии образцов, в которых частицы Pt наносили методом ЛЭД на гладкую поверхность

ВОПГ. Даже при высоких степенях покрытия ($\theta_{Pt}=3.5$) нанесенный слой состоит из отдельных наночастиц Pt.

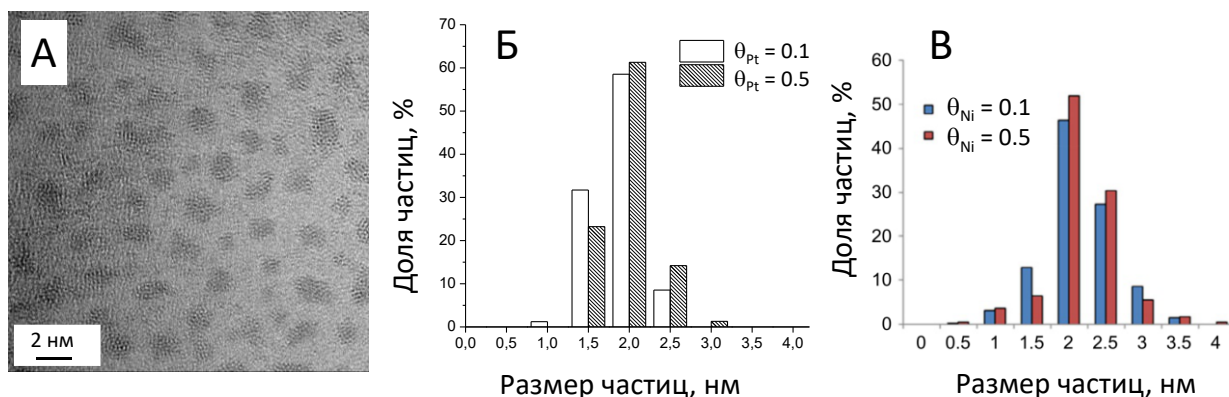


Рисунок 7. Микрофотография ПЭМ Pt/[ПЭМ-сетка]_лэд, $\theta_{Pt}=0.5$ (А), распределение наночастиц Pt (Б) и Ni (В) по размерам в образцах с различными θ_{Pt} и θ_{Ni} , полученных нанесением частиц металлов методом ЛЭД на медную сетку для ПЭМ

Методами РФЭС и ИКДО $CO_{адс}$ установлено, что даже при нанесении заранее сформированных металлических наночастиц не удается полностью избежать ВМН. В результате на поверхности появляются окисленные формы металла. По данным РФЭС, в составе образцов Ni/Al_2O_3 _лэд можно выделить три формы никеля, соответствующие Ni^0 , Ni^{2+} в составе NiO и Ni^{2+} в составе иных соединений, образующихся в результате ВМН. Соотношение форм зависит от θ_{Ni} (Рисунок 8 А). В образцах с $\theta_{Ni} < 1$ доля Ni^0 менее 1%. При увеличении θ_{Ni} доля NiO не изменяется, а вот содержание Ni^0 растет, и одновременно снижается содержание связанной с Al_2O_3 формы Ni^{2+} . Повышение доли Ni^0 при увеличении θ_{Ni} связано с несколькими факторами, характерными именно для метода ЛЭД. Присутствие Ni^0 обеспечивается возможностью температурно-активированного переноса электронов между соседними наночастицами металла, расстояние между которыми мало (1-2 нм) [7]. На углеродных носителях (Сибунит и ВОПГ), в которых ВМН более слабое, доля Ni^{2+} меньше по сравнению образцами Ni/Al_2O_3 _лэд. В образце сравнения $0,1\%Ni/Al_2O_3$ _кд доля Ni^0 также оказалась мала (около 5%), что связано с возникновением связей Ni-O-Al на границе контакта металл-носитель, а также неустойчивостью к окислению частиц никеля после удаления стабилизатора, использованного для приготовления коллоидной дисперсии.

Исследование методом РФЭС с *in situ* обработкой 5%Н₂/Ar в каталитической ячейке спектрометра позволило выявить закономерности процессов восстановления частиц Ni²⁺ в Ni/Al₂O₃_лэд (Рисунок 8 Б). Установлено, что обработка при 150°C не приводит к существенным изменениям состояния никеля. Повышение температуры обработки до 300 и 450°C приводит к росту доли Ni⁰ до 21 и 54% соответственно. Следует отметить, что в ходе восстановления снижается вклад компоненты NiO (энергия связи около 854.4 эВ). Доля Ni²⁺, связанного с Al₂O₃, изменяется мало. Таким образом, в составе катализаторов ЛЭД формы, образованные за счет ВМН, более устойчивы к восстановлению, как и в традиционных системах.

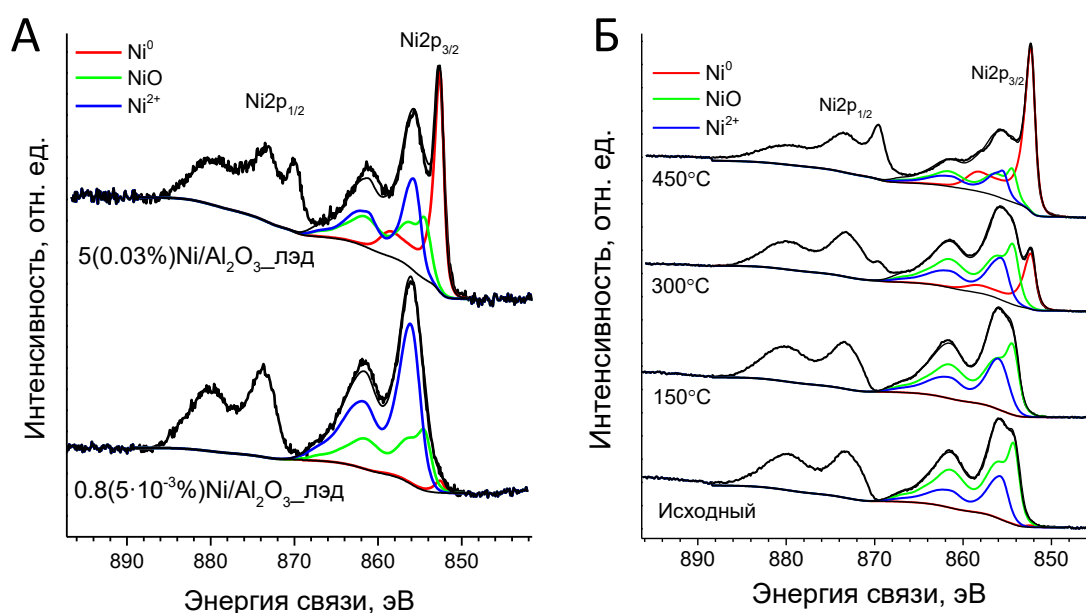


Рисунок 8. Ni2p РФЭС спектры: (А) образцов Ni/Al₂O₃_лэд с различным θ_{Ni} ; (Б) образца 1.7(0,01%)Ni/Al₂O₃_лэд: исходного и восстановленного водородом *in situ* в ячейке РФЭС спектрометра

Установлено, что Ni²⁺ в составе оксидов и шпинелей может восстанавливаться в условиях реакции (H₂ или CO), обеспечивая появление дополнительных активных центров Ni⁰. Так, в процессе окисления CO в импульсной системе при температуре 400°C наблюдали повышение конверсии CO от 15 до 60% с каждым последующим импульсом реакционной смеси вследствие появления дополнительных центров Ni⁰.

В реакции ГДХ ХБ (100 - 350°C) при каждой температуре конверсия ХБ постепенно снижалась вследствие хлорирования никеля. При переходе к следующей температуре реакции нагрев осуществляли в токе H₂, что приводило к

восстановлению Ni из хлорида и увеличению конверсии ХБ. По этой же причине при температурах > 250°C конверсия ХБ заметно выше, чем при меньших температурах.

Образованные в результате ВМН в составе Ni/Al₂O₃_лэд формы Ni²⁺ проявляют некоторую каталитическую активность в ГДХ при температурах 150 – 200°C, в то время как Ni²⁺ в составе образцов Ni/Al₂O₃_кд находится в состоянии, неактивном в этом интервале. Видно, что проявление ВМН в образцах, приготовленных методом ЛЭД, создает условия для образования на поверхности пары Ni⁰/Ni²⁺ в оптимальном координационном окружении.

В работе впервые показана повышенная активность низкопроцентных Ni/Al₂O₃_лэд катализаторов в реакциях ГДХ ХБ по сравнению с пропиточными аналогами с более высоким содержанием Ni. Величина УКА для всех ЛЭД катализаторов в 2-4 раза выше по сравнению с аналогами, приготовленными осаждением из коллоидной дисперсии, и на порядок выше, чем для образцов, полученных методом пропитки. Также в работе обнаружена нелинейная зависимость конверсии ХБ от θ_{Ni} (Рисунок 9 А).

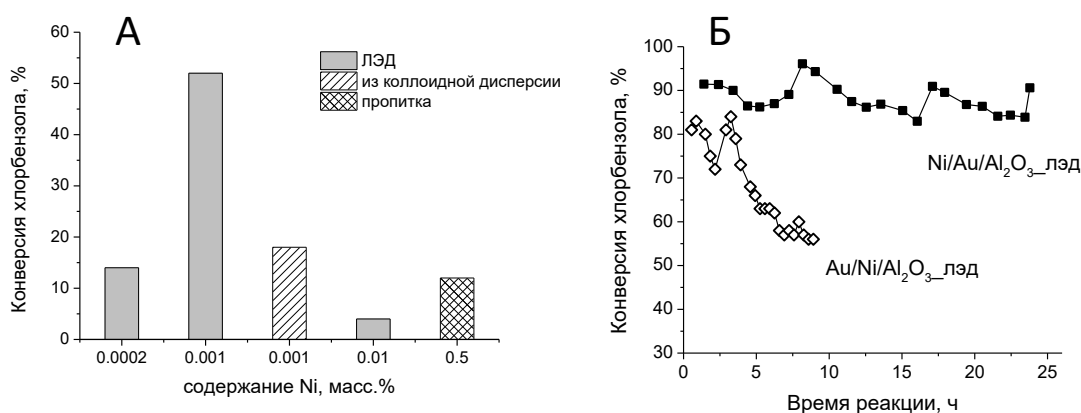


Рисунок 9. Зависимость конверсии ХБ: (А) от содержания Ni для Ni/Al₂O₃, полученных различными методами; (Б) от времени реакции в присутствии Ni/Au/Al₂O₃_лэд и Au/Ni/Al₂O₃_лэд при 300°C. Условия реакции: РНСК, изотермический режим, непрерывная подача ХБ

Важный вклад ВМН в активность Ni/Al₂O₃_лэд показан на примере сравнения биметаллических Ni-Au ЛЭД катализаторов, различающихся последовательностью нанесения металлов. ЛЭД катализаторы, включающие наночастицы Au, синтезированы и испытаны впервые. Порядок нанесения Ni и Au заметно влияет на стабильность биметаллических катализаторов. Образец, в котором золото наносили

на Ni/Al₂O₃_лэд, быстро терял активность подобно монометаллическому Ni/Al₂O₃_лэд. Катализатор Ni/Au/Al₂O₃_лэд с обратным порядком нанесения металлов, напротив, оказался стабильным в условиях ГДХ (Рисунок 9 Б): за 23.8 ч конверсия ХБ снизилась только на 7%, а наблюдаемые колебания конверсии связаны с восстановлением части Ni²⁺ водородом при нагреве катализатора до температуры реакции после ночного перерыва. За это время переработано 245,4 кг(ХБ)/г(Ni+Au). Повышение стабильности Ni/Au/Al₂O₃_лэд связано со снижением количества контактов Ni с Al₂O₃ и, следовательно, уменьшением ВМН и доли шпинельных форм. Кроме того, создание проводящего слоя Au между наночастицами Ni и носителем может менять механизм переноса заряда и влиять на адсорбционные характеристики.

В настоящей работе впервые исследовали возможность получения биметаллических катализаторов методом ЛЭД при одновременном нанесении двух металлов (состава 77 ат.% (65 масс.%) Ni и 23 ат.% (35 масс.%) Pd; общее содержание металлов в катализаторе составляло 0.005 масс.%) и особенности ВМН при варьировании состава наносимых металлических частиц.

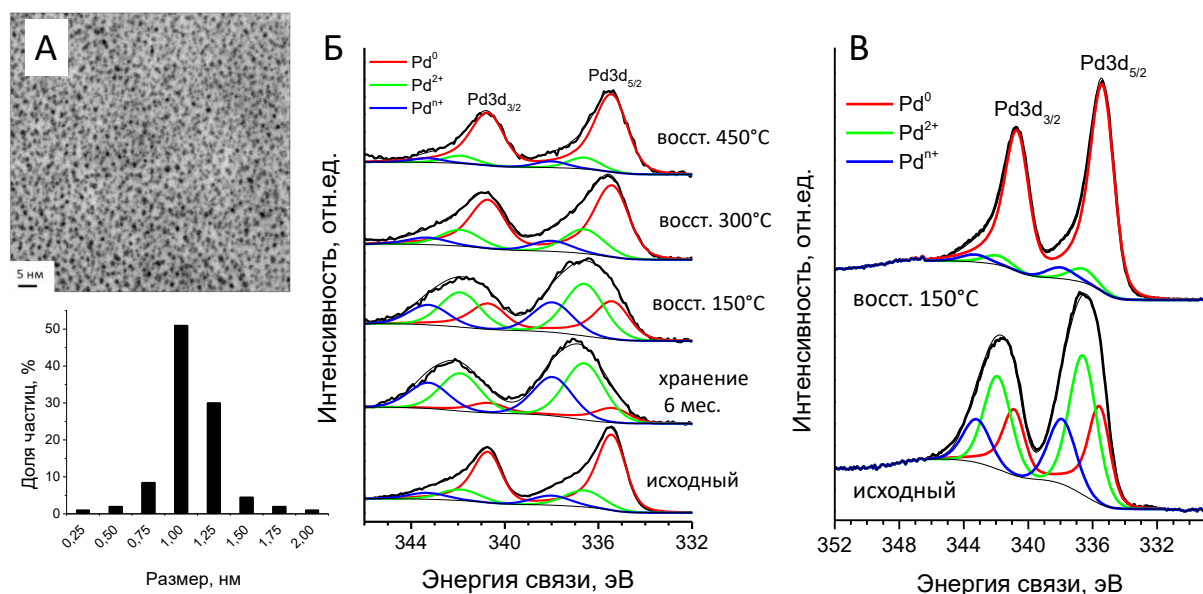


Рисунок 10. Микрофотографии ПЭМ NiPd/Al₂O₃-лэд в режиме светлого поля и распределение металлических частиц по размерам (А), РФЭС спектр Pd3d электронов NiPd/Al₂O₃-лэд (Б) и Pd/Al₂O₃-лэд (В), до и после *in situ* обработки H₂.

Методом ПЭМ-ЭДА установлено, что при нанесении частиц PdNi методом ЛЭД из сплава среднее соотношение металлов на поверхности носителя такое же, как в

исходном сплаве, но состав индивидуальных частиц варьируется. Средний размер частиц составил около 1 нм (Рисунок 10), это примерно в два раза меньше по сравнению с индивидуальными частицами Ni и Pd, получаемыми методом ЛЭД. Вероятнее всего это связано с различиями в величине работы выхода электрона, что в методе ЛЭД является важным параметром, определяющим размер частиц.

Исследование методом РФЭС показало, что в биметаллической ЛЭД системе в результате сильного ВМН и Ni, и Pd хуже поддаются восстановлению по сравнению с монометаллическими аналогами. Так, состояние Ni^{2+} в NiPd/Al₂O₃-лэд, исходном и после *in situ* обработки H₂ можно отнести к шпинельной структуре, что подтверждается величиной расщепления между основным и сателлитным пиками (6.3 ± 0.3 эВ). В исходном NiPd/Al₂O₃_лэд также присутствует 6% Ni⁰ и преимущественно металлический Pd⁰ (72%). Однако в процессе хранения из-за контакта с воздухом доля Pd⁰ постепенно снижается до 14%, окисляется также Ni⁰. После *in situ* обработки H₂ при 450°C доля Ni⁰ составила менее 1%, тогда как обработка в тех же условиях Ni/Al₂O₃_лэд приводила к восстановлению примерно половины Ni²⁺. Обработка NiPd/Al₂O₃_лэд H₂ при 150°C приводит лишь к частичному восстановлению Pd²⁺, тогда как Pd/Al₂O₃_лэд в тех же условиях практически полностью восстанавливается до Pd⁰.

В работе впервые исследована каталитическая активность биметаллического NiPd/Al₂O₃_лэд (общее содержание металлов 0.005 масс.%) в реакциях ГДХ ХБ и окисления СО кислородом в импульсном (ИМП-(СО+О₂)) и температурно-программированном проточном (ТПР-(СО+О₂)) режимах. В исследованном интервале температур (50 – 350°C) конверсия ХБ на NiPd/Al₂O₃_лэд намного выше, чем на Ni/Al₂O₃_лэд, и сравнима с таковой на Pd/Al₂O₃_лэд. Несомненным преимуществом биметаллического катализатора является более высокая стабильность в условиях ГДХ: при 200°C снижение конверсии ХБ за 175 мин составило всего 5%, тогда как в присутствии Pd/Al₂O₃_лэд - 15%, а на Ni/Al₂O₃_лэд всего за 130 мин реакции конверсия ХБ снизилась более чем на 30%. По данным РФЭС, повышенная стабильность NiPd/Al₂O₃_лэд связана с тем, что Ni, находящийся в близком контакте с Pd, акцептирует хлор, выделяющийся после разрыва С–Cl связи, образуя NiCl₂. При этом тесный контакт с Pd улучшает способность NiCl₂ к восстановлению активированным на палладии водородом.

По эффективности в ИМП-(CO+O₂) (Рисунок 11) NiPd/Al₂O₃-лэд занимает промежуточное место между монометаллическими образцами. Так, при температурах до 300°C кривые зависимости конверсии CO от температуры совпадают для NiPd/Al₂O₃_лэд и Ni/Al₂O₃_лэд. При температуре 300°C катализатор NiPd/Al₂O₃_лэд разрабатывается и приближается по эффективности к Pd/Al₂O₃_лэд (Рисунок 11 А). При последующем снижении температуры в присутствии NiPd/Al₂O₃_лэд наблюдается значительный положительный гистерезис конверсии CO. Наблюдаемые закономерности коррелируют с различиями в степени восстановления Pdⁿ⁺. По мере подачи на катализатор новых импульсов реакционной смеси (CO+O₂) восстановление Pd²⁺ монооксидом углерода обеспечивает повышение активности катализатора (Рисунок 11).

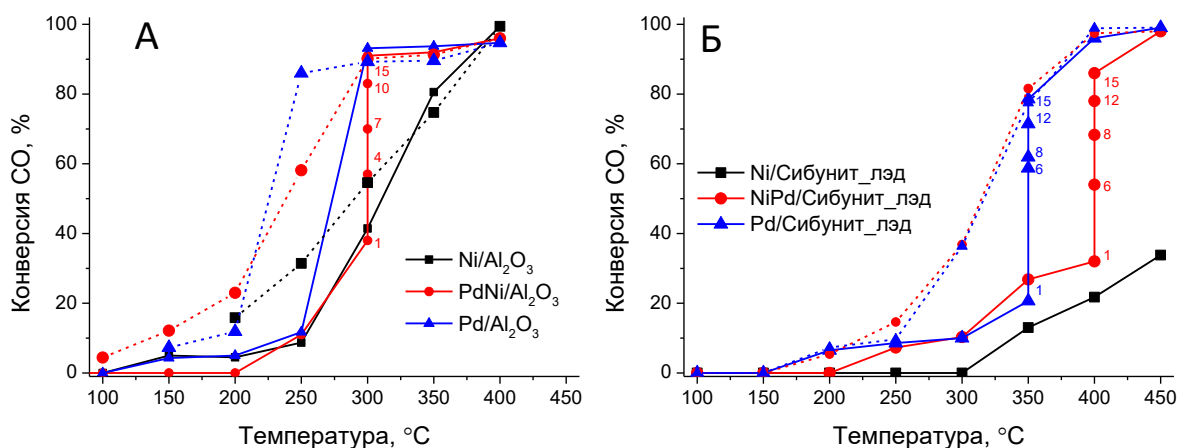


Рисунок 11. Зависимость стационарной конверсии CO при ИМП-(CO+O₂) в присутствии NiPd, Ni и Pd ЛЭД катализаторов на Al₂O₃ (А) и Сибунит (Б) в режиме ступенчатого повышения (сплошная линия) и понижения (пунктирная линия) температуры. Повышение конверсии в изотермическом эксперименте изображено вертикальной линией, цифра показывает номер импульса реакционной смеси. Условия реакции: РНСК, изотермический режим, импульсная подача CO

Важная роль окисленных форм металла, возникающих в местах его контакта с оксидным носителем, для обеспечения высокой активности катализатора видна из сравнения с результатами, полученными для ЛЭД катализаторов на углеродном носителе Сибунит. По результатам РФЭС на поверхности NiPd/Сибунит_лэд, Ni/Сибунит_лэд и Pd/Сибунит_лэд присутствует существенно меньше окисленных форм металлов, что связано со снижением степени ВМН. Катализаторы

на углеродном носителе также активны в окислении CO, однако T_{50} в присутствии NiPd/Сибунит_лэд примерно на 100°C выше по сравнению с NiPd/ Al_2O_3 _лэд (Рисунок 11).

Экстремальный характер зависимости активности от θ наблюдается не только для ГДХ в присутствии Ni/ Al_2O_3 _лэд, но и для окисления CO на Pt/ Al_2O_3 -лэд. В этом случае θ_{Pt} варьировали использованием гранул Al_2O_3 разного размера при одинаковом содержании Pt и одинаковом среднем размере ее частиц (1.8 – 1.9 нм). В ТПР-(CO+O₂) наибольшую эффективность (минимальная T_{50}) показал катализатор 1.4(0.07%)Pt/ Al_2O_3 _лэд. Образцы с большей и меньшими значениями θ_{Pt} были менее активными (Рисунок 12 А). В ходе реакции средний размер частиц Pt не меняется (Рисунок 12 Б), поэтому объяснить наблюдаемые различия можно изменением электронного состояния Pt из-за изменения степени ВМН. Детали такого влияния выявлены методами РФЭС и ИК ДО $\text{CO}_{\text{адс}}$.

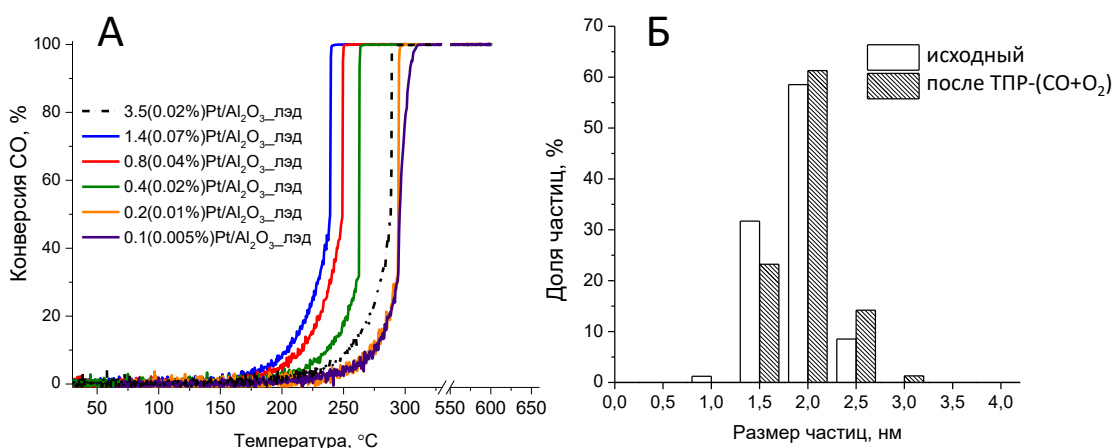


Рисунок 12. (А) температурная зависимость конверсии CO от времени в присутствии Pt/ Al_2O_3 _лэд с различной величиной θ_{Pt} , ТПР-(CO+O₂), CO/O₂ = 0.2; (Б) - распределение частиц Pt по размерам до и после ТПР-(CO+O₂). Условия реакции: РНСК, непрерывная подача CO

Для получения информации о зарядовом состоянии Pt спектры РФЭС раскладывали на компоненты с учетом особенностей положения линий Pt и Al (Рисунок 13 А). На поверхности присутствуют Pt⁰, Pt²⁺ и Pt⁴⁺, их соотношение зависит от θ_{Pt} . Окисленные формы Pt²⁺ и Pt⁴⁺ на поверхности Al_2O_3 могут относиться как к оксидам PtO и PtO₂, так и к соединениям, образованным за счет ВМН на границе контакта PtO_x- Al_2O_3 .

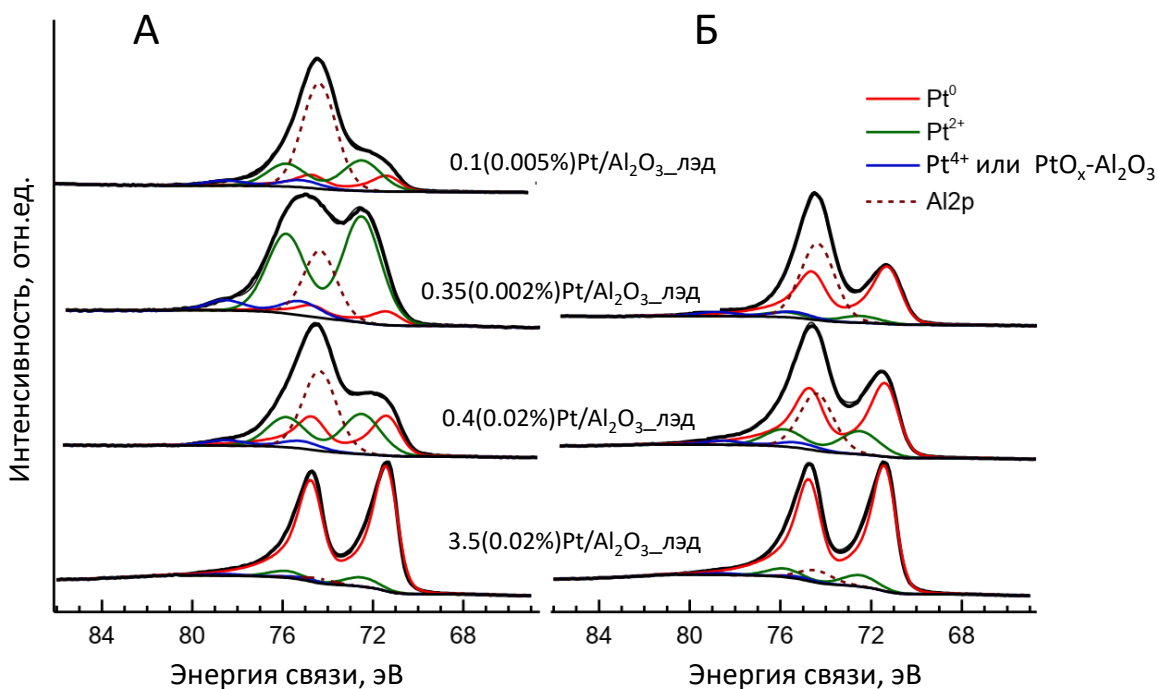


Рисунок 13. РФЭС спектры Al2p- и Pt4f-электронов катализаторов Pt/Al₂O₃_лэд с различной θ_{Pt} : (А) до и (Б) после каталитических испытаний в ИМП-(СО+О₂). Условия реакции: РНСК, изотермический режим, импульсная подача СО

При плотном покрытии поверхности ($\theta_{Pt} = 3.5$) доля Pt⁰ составляет более 90%. При меньших величинах θ_{Pt} доля Pt⁰ намного ниже: при $\theta_{Pt} = 0.4$ она составляет 46%, а при $\theta_{Pt} = 0.1$ всего 29%. Высокое содержание окисленной платины вызвано эффектом ВМН и отсутствием контактов между соседними частицами. Последнее подтверждается ростом величины электрической проводимости модельных образцов Pt/SiO₂/Si от $2 \cdot 10^{-11}$ до $7 \cdot 10^{-2}$ См при увеличении θ_{Pt} от 0.36 до 1. По мере увеличения θ_{Pt} расстояние между наночастицами уменьшается, что способствует появлению контактов между ними. Кроме того, известно, что в системах, полученных методом ЛЭД, может происходить появление заряда на близко расположенных, но не контактирующих наночастицах металла вследствие переноса электрона [8]. Низкая активность 3.5(0.02%)Pt/Al₂O₃_лэд обусловлена сильной адсорбцией СО на Pt⁰, которая подтверждается результатами ИКДО СО_{адс} и приводит к блокировке активных центров.

Улучшение каталитических свойств при повышении θ_{Pt} от 0.2 до 1.4 вызвано повышением способности Pt к восстановлению в результате изменения степени контакта между частицами. По данным РФЭС, с повышением θ_{Pt} в этих пределах

доля Pt^0 в образцах после реакции ИМП-(CO+O₂) растет (Рисунок 13 Б). Реакционная смесь CO+O₂ по-разному влияет на образцы с высокой и низкой θ_{Pt} . Так, на поверхности образца $\theta_{Pt} = 3.5$ после каталитических опытов доля Pt^0 немного снижается в основном за счет изменения соотношения Pd^0/Pd^{2+} , а доля Pt^{4+} , сильно связанной с поверхностью носителя, остается практически неизменной. Аналогичной эффект достигается и при обработке катализаторов в атмосфере He. Таким образом, в ходе реакции основные изменения затрагивают ту часть платины, которая не связана с носителем. Связанные с носителем атомы Pt не участвуют в окислительно-восстановительных превращениях в активном центре в ходе окисления CO. По результатам РФЭС, после воздействия реакционной смеси доля Pt^0 в катализаторах достигает примерно 72-89%, независимо от соотношения Pt^0/Pt^{2+} в исходном катализаторе.

Таким образом, при синтезе катализаторов на оксидных носителях методом ЛЭД возможно сильное ВМН, причем его степень при ультрамалых концентрациях металла зависит от степени заполнения поверхности его частицами. Варьирование θ_{Me} позволяет изменять степень переноса электрона между соседними наночастицами металла и за счет этого осуществлять целенаправленный дизайн высокоэффективных катализаторов ГДХ хлорбензолов и окисления CO с нужными показателями активности и селективности. ВМН в таких системах осуществляется в поверхностных слоях из-за особенностей метода, позволяющего избежать ухода наночастиц металла с поверхности в объем образца и связанного с этим ухудшения адсорбционных и каталитических свойств.

Глава 3. ВМН в системах металл-углерод

В этой части работы рассмотрены вопросы изменения каталитических свойств за счет взаимодействия на границе металл-углерод. Этот тип ВМН не всегда очевиден, в отличие от систем на оксидных носителях. Однако результаты проведенных исследований продемонстрировали возможность регулирования каталитической активности путем изменения степени взаимодействия металла с углеродом в системах, полученных нанесением наночастиц металла на углеродный носитель, например, на детонационные наноалмазы, и для композитов типа «металлическое ядро - углеродная оболочка» при небольшой толщине оболочки.

3.1. ВМН в системах металл-углерод

В работе впервые предложено получение моно- и биметаллических композитных катализаторов металл-углерод (Pd-C, Co-C и PdCo-C) одностадийным пиролизом при 400-430°C в атмосфере азота опилок березы (*Betula pendula*), пропитанных раствором Pd(NO₃)₂ и/или Co(NO₃)₂. Состав приготовленных в работе биоморфных композитов, их физико-химические характеристики и ключевые особенности синтеза перечислены в Таблице 1.

Таблица 1. Ключевые этапы обработки и физико-химические характеристики биоморфных Pd-C образцов

Образец	Обработка исходных опилок / длительность пропитки	Содержание Pd/Co (ААС**), масс. %	S _{БЭТ} ***, м ² /г	Размер частиц Pd (ПЭМ), нм
7Pd-C _{обр}	Промывание 5М HNO ₃ / пропитка Pd(NO ₃) ₂ 3 ч	7/—	6	2.3 и 20–30 (< 25%)
7Pd-C	Нет*/ пропитка Pd(NO ₃) ₂ 3 ч	7/—	6	2.4 и 20–30 (< 5%)
Pd-C	Нет*/пропитка Pd(NO ₃) ₂ 72 ч	0.56/—	148	3.7
Pd-C _{ГО(Ж)}	Гидротермальная обработка водой/пропитка Pd(NO ₃) ₂ 72 ч	0.55/—	235	6.7
Pd-C _{ГО(Г)}	Гидротермальная обработка в парах воды (термопаровая обработка)/ пропитка Pd(NO ₃) ₂ 72 ч	0.65/—	17	8.7 и более 100 нм (<1%)
PdCo _{0.9} -C	Нет* / пропитка Pd(NO ₃) ₂ + Co(NO ₃) ₂ 72 ч	0.85/0.77	210	6.5
PdCo _{1.4} -C	Нет*/ пропитка Pd(NO ₃) ₂ + Co(NO ₃) ₂ 72 ч	1.07/1.48	164	4.1
Co-C	Нет*/ пропитка раствором Co(NO ₃) ₂ 72 ч	—/1.30	261	3.9

*Нет – опилки предварительно не обрабатывали

** - ошибка в определении содержания Pd и Co не превышает 4%

*** - ошибка в определении величины S_{БЭТ} составляет 10%

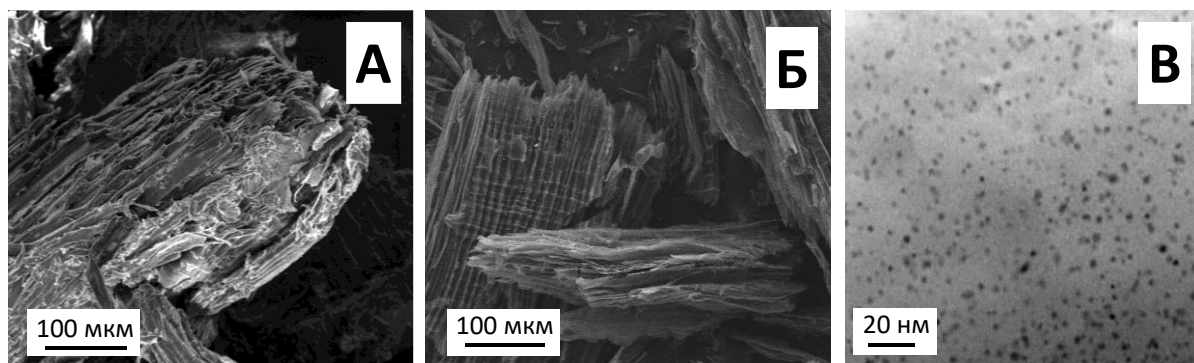


Рисунок 14. Микрофотографии СЭМ исходных опилок (А), катализатора 7Pd-C (Б); микрофотография ПЭМ 7Pd-C_{обр} (В)

По результатам СЭМ морфология Pd-C и исходных опилок схожа (Рисунок 14). В ходе пиролиза происходит карбонизация биомассы. Это видно из сравнения C1s и O1s спектров РФЭС образцов до и после пиролиза: практически полностью пропадают пики, соответствующие связям С-О, сильно падает интенсивность пиков в спектре O1s из-за снижения содержания О, но в спектре C1s остается интенсивный пик с энергией связи 284.6 эВ, относящийся к связям С-С. Методом КР-спектроскопии установлено, что углеродный компонент в биоморфных Pd-C композитах аналогичен активированному углю, в котором значительный вклад в структуру составляют атомы C-sp² (Рисунок 15 А).

Анализ спектров РФЭС Pd3d показал, что на поверхности всех катализаторов палладий находится в виде Pd⁰ (Рисунок 15 Б), что обусловлено восстановлением Pd²⁺ под действием H₂ и СО, образующихся в ходе пиролиза. Таким образом, предложенный метод не требует отдельной стадии восстановления катализатора. Средний размер частиц Pd зависел от условий приготовления, но не превышал 10 нм. Небольшая часть палладия присутствует в виде относительно крупных частиц PdO, капсулированных в объеме углеродного материала. В составе PdCo-C, по результатам РФЭС, присутствуют Pd⁰ (более 90%), немного Pd²⁺ и CoO. Предварительная обработка опилок в гидротермальных условиях способствует образованию графитоподобных связей, включающих sp²-углерод. В результате снижается степень координации Pd²⁺ функциональными группами поверхности, что приводит к образованию более крупных частиц Pd.

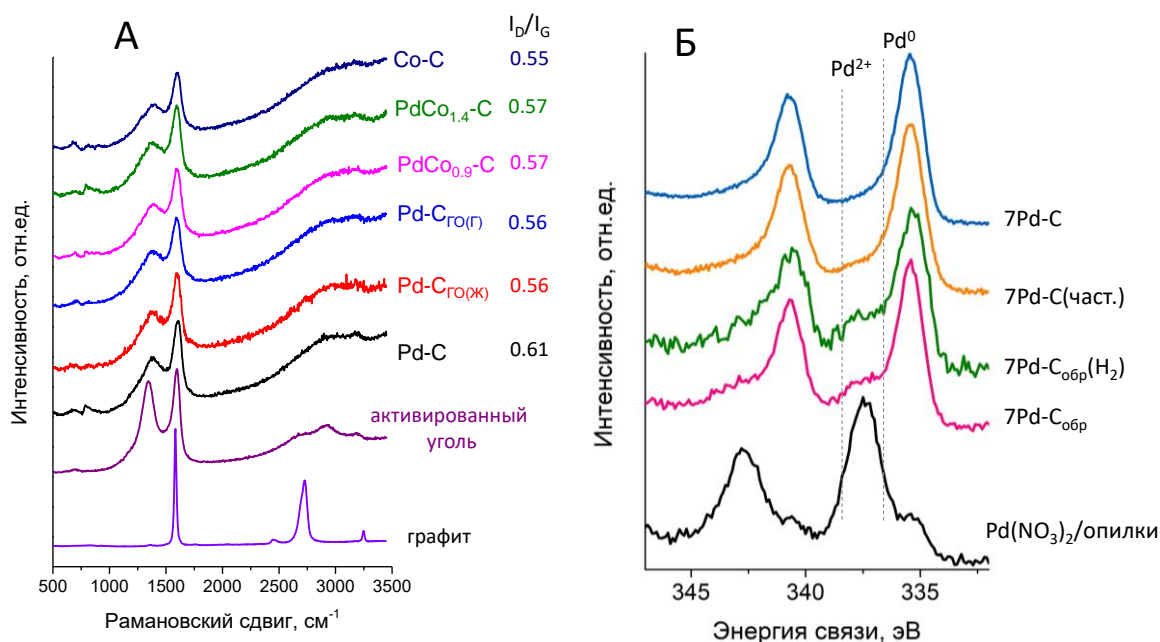


Рисунок 15. КР спектры биоморфных композитов Pd-C, PdCo-C, активированного угля и графита (для композитов справа указано соотношение интенсивностей D- и G- линии) (А); Pd3d спектры РФЭС биоморфных композитов Pd-C и образцов сравнения (Б)

Повышения величины $S_{БЭТ}$ композитов Pd-C достигали за счет разрушения химических связей в структуре исходной древесины на стадии активации перед пиролизом. Для этого методику синтеза модифицировали следующими путями: (1) варьирование скорости нагрева и продолжительности изотермической стадии в пиролиза при сохранении общего времени (5,5 ч); (2) гидротермальная обработка исходных опилок в жидкой или паровой фазе; (3) увеличение продолжительности обработки раствором $Pd(NO_3)_2$ (кислотность раствора $pH=3$) с 3 до 72 часов. Независимо от типа обработки опилок, во всех полученных композитах присутствует преимущественно Pd^0 . Небольшую долю PdO обнаружили только в составе образца, полученного при сокращенной в 1,3 раза продолжительности изотермической стадии пиролиза. Тип обработки перед пиролизом заметно влияет на размер формирующихся частиц Pd (Рисунок 16): обработка в гидротермальных условиях снижает их дисперсность.

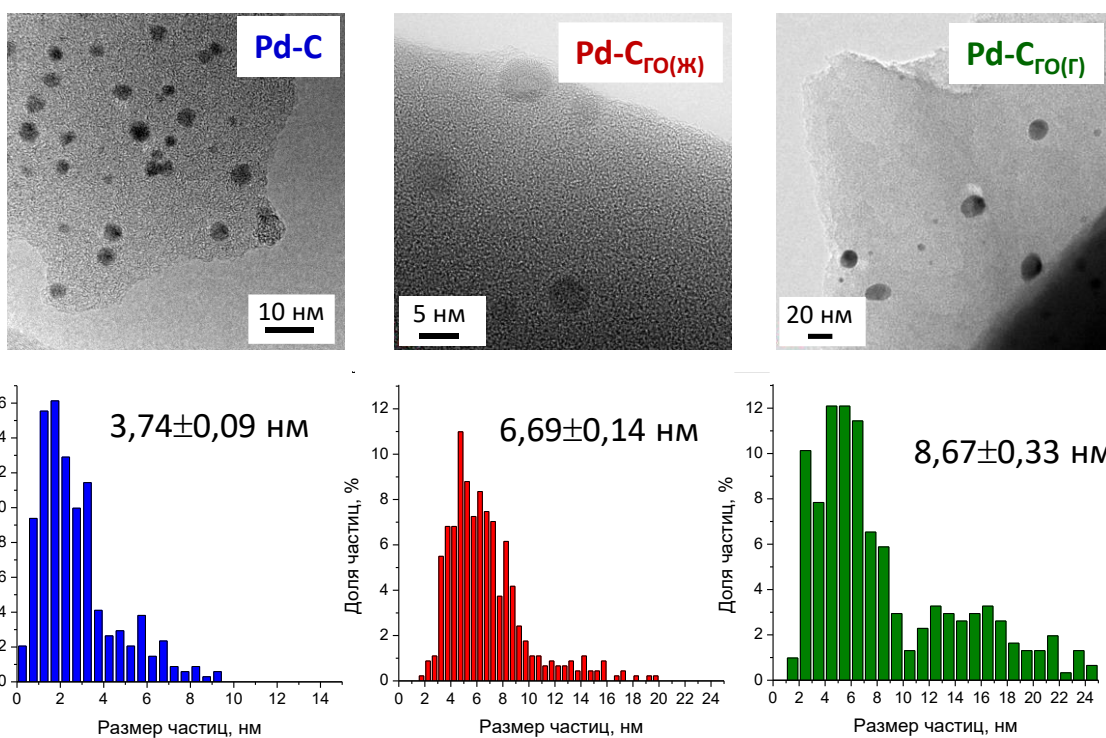


Рисунок 16. Микрофотографии ПЭМ и распределения частиц по размерам для биоморфных композитов Pd-C

По данным ПЭМ, в составе композита Pd-C с наименьшим размером частиц Pd многие из них декорированы углеродной оболочкой (Рисунок 17). Вероятно, образование нескольких слоев углеродной оболочки связано с ВМН палладия с углеродной матрицей в процессе ППДО. Образующаяся оболочка ограничивает рост частиц и обеспечивает высокую дисперсность Pd.

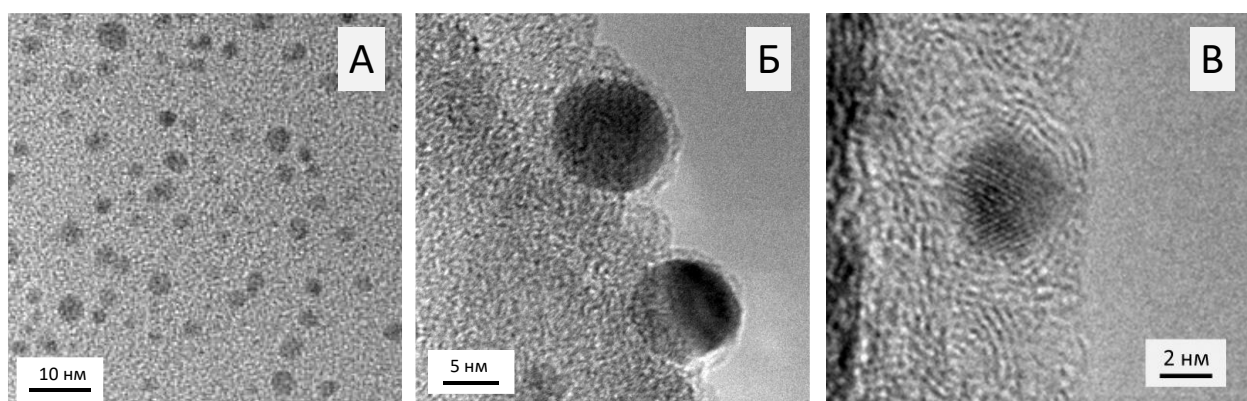


Рисунок 17. Микрофотографии ПЭМ частиц Pd в структуре композита Pd-C

Биоморфные Pd-C композиты проявили значительную активность в реакции газофазного ГДХ ХБ (Рисунок 18 А) при высокой селективности по бензолу, который

практически не подвергается гидрированию до циклогексана. Показана промотирующая роль примесей щелочных и щелочноземельных металлов, содержащихся в древесине: она объясняет повышенную активность 7Pd-C по сравнению с 7Pd-C_{обр}, перед синтезом которого опилки промывали кислотой с целью удаления зольных примесей. Выявлена возможность модификации метода синтеза (обработка раствором кислоты, гидротермальная и термопаровая обработка) в целях повышения пористости и площади удельной поверхности образцов.

В работе впервые обнаружена высокая активность биоморфного Co-C композита, что связано с присутствием CoO с малой примесью Co⁰ и подтверждается наличием намагниченности для Co-C. Образцы сравнения Co@C, полученный методом БППУ и содержащий преимущественно Co⁰, и Co/УНТ, содержащий Co₂O₃, проявляют низкую активность в ГДХ ХБ. Различия в составе образцов подтверждены методами РФЭС, ТПВ-H₂ и магнитометрии. Биоморфные катализаторы PdCo-C проявили более высокую активность и стабильность в ГДХ ХБ по сравнению с Pd-C (Рисунок 18 Б). РФЭС анализ образцов показал, что после ГДХ ХБ доля Pd²⁺ составляет не более 23%, а в PdCo-C появляется вклад Co³⁺, по-видимому, вследствие хлорирования кобальта.

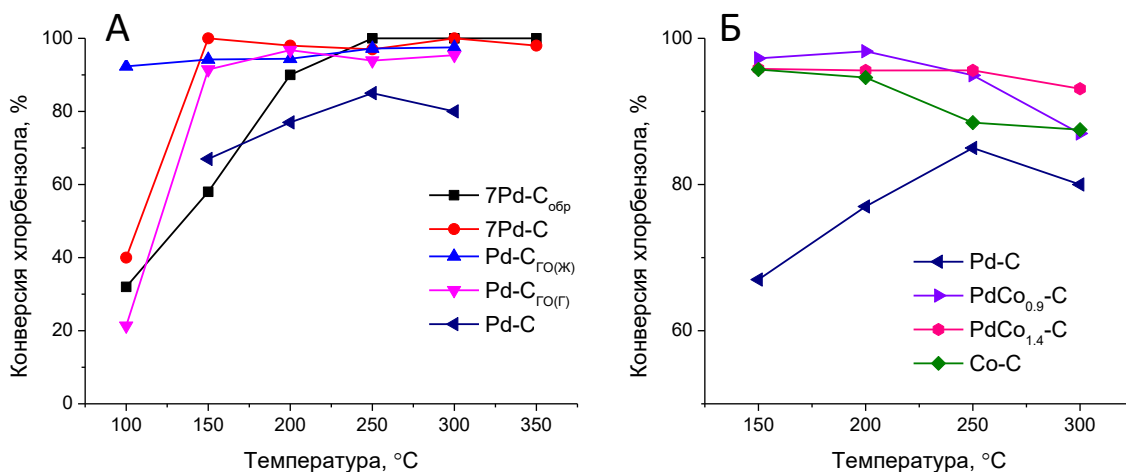


Рисунок 18. Зависимость конверсии ХБ от температуры реакции в присутствии биоморфных Pd-C (А) и PdCo-C (Б) композитов. Условия реакции: РНСК, непрерывная подача ХБ

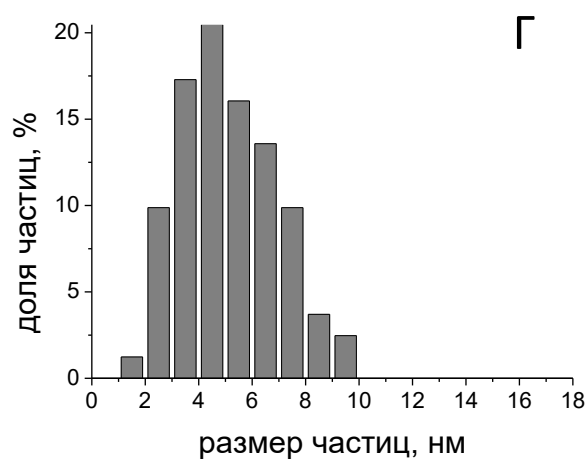
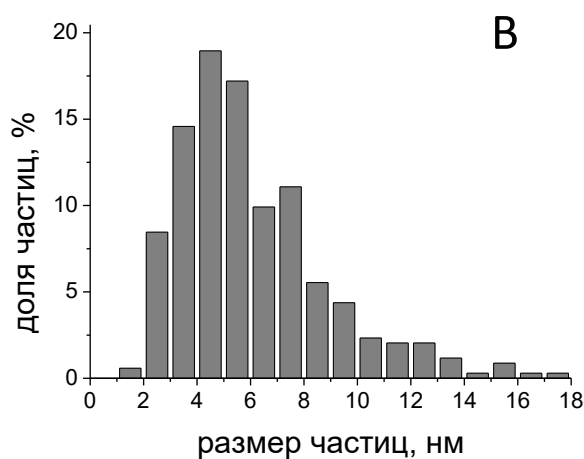
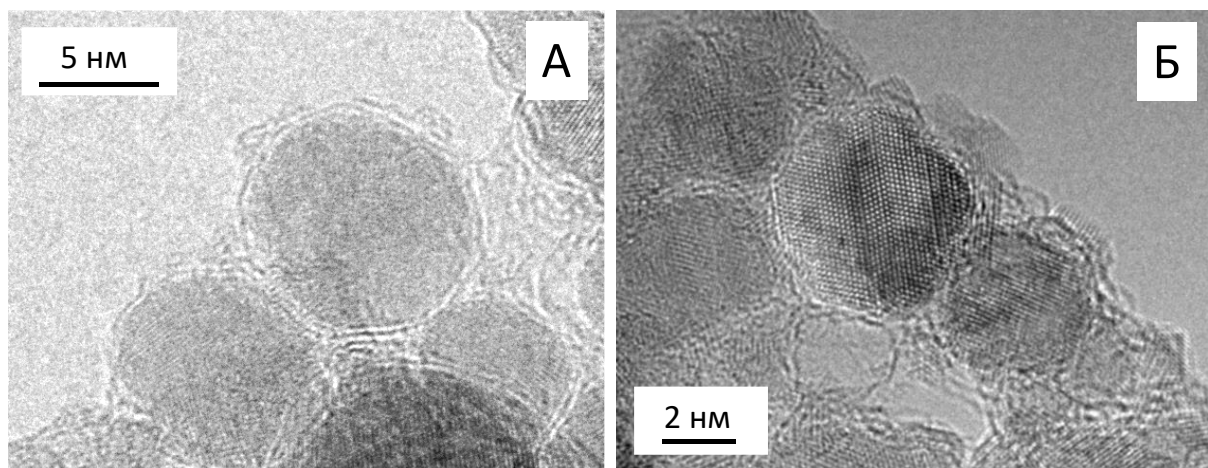


Рисунок 19. Микрофотографии ПЭМ ВР и распределения частиц по размерам для Fe@C (А, В) и Ni@C (Б, Г)

Важной особенностью, определяющей высокую активность композитов Pd-C, является узкий диапазон размеров наночастиц Pd⁰. По-видимому, вследствие эффекта ВМН углеродная матрица ограничивает рост частиц. Хотя покрытие частиц слоем углерода препятствует прямому контакту Pd с реагентом (хлорбензол) в ходе тестирования в ГДХ, высокая активность композитов в газофазной реакции позволила предположить участие углеродной оболочки в активации H₂. Это предположение подтвердилось экспериментально при исследовании свойств другого типа новых материалов - композитов Ni@C и Fe@C со структурой «металлическое ядро – углеродная оболочка», синтезированных методом бесконтактной плавки металла в присутствии паров углеводорода. Такие композиты состоят из металлического ядра размером 4-6 нм, покрытого несколькими графеновыми слоями (Рисунок 19).

Композиты этого типа, каталитические свойства которых впервые исследовали в работе, оказались активными в реакциях ГДХ ХБ и гидрирования ФА (Рисунок 20). Поскольку наночастицы металла преимущественно покрыты углеродной оболочкой, каталитическая активность может быть связана с активацией реагентов на ее поверхности.

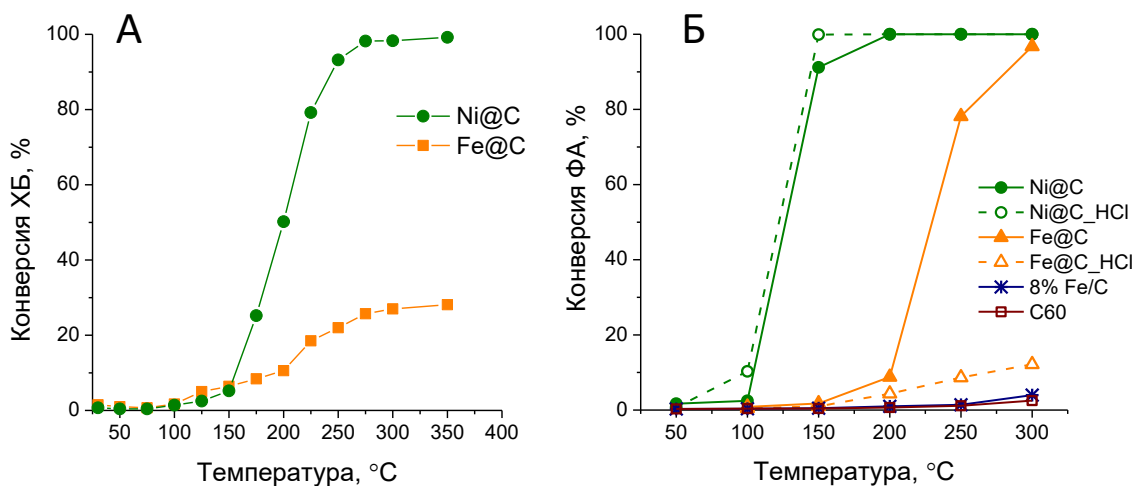


Рисунок 20. Активность композитов, полученных методом БППУ, в реакциях ГДХ ХБ (А) и гидрирования ФА (Б). Условия реакции: РНСК, непрерывная подача (ХБ), импульсная подача (ФА)

Возможность активации H_2 на поверхности углеродной оболочки, покрывающей наночастицы Ni и Fe, исследовали на примере гидрирования ФА с использованием смеси H_2+D_2 (1:1). Чтобы исключить влияние на каталитические свойства частиц металла, не покрытых или частично покрытых углеродной оболочкой, нанокompозиты Ni@C и Fe@C обработали кислотой (HCl при кипячении или $NH_4F \cdot HF$ при $25^\circ C$). эффективность удаления металла контролировали методами РФЭС и ТПВ- H_2 .

Методом хромато-масс-спектрометрии анализировали состав продуктов гидрирования ФА, определяя соотношение дейтерированных в разные положения изомеров. При использовании смеси (H_2+D_2) наблюдается повышенное образование моно-дейтерированных стирола и этилбензола (Рисунок 21), что возможно только в случае диссоциации D_2 . Полученный результат подтверждает, что в процессе гидрирования ФА происходит диссоциативная адсорбция H_2 . Поскольку в образце Fe@C_HF исключен прямой контакт H_2 и металла, полученные данные

подтверждают возможность активации водорода на поверхности углеродной оболочки.

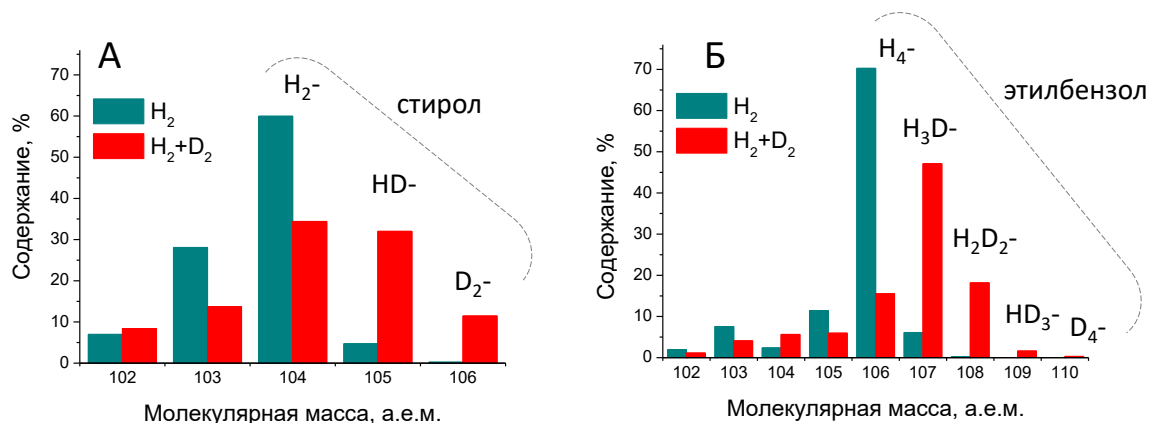


Рисунок 21. Содержание изомеров стирола (А) и этилбензола (Б) в составе продуктов гидрирования ФА в присутствии Fe@C_HF в смеси H₂+D₂

В прямом эксперименте показано, что в отличие от Ni@C и Fe@C, углеродный аналог оболочки нанокompозитов (фуллерен) не проявляет каталитических свойств в гидрировании ФА, т.е. активация углерода происходит с участием металлической подложки. Квантово-химический расчет (проведен проф. Д.В. Бухваловым (School of Computational Sciences, Korea Institute for Advanced Study) энергии адсорбции H₂ на поверхности системы из 1-3 графеновых слоев, нанесенных на Fe или Ni, продемонстрировал возможность диссоциативной адсорбции H₂, но только на дефектной поверхности графена. Для расчета использовали модель дефектов Стоун-Уолса (группа из двух семичленных и двух пятичленных углеродных циклов), возникающих вследствие пространственной кривизны графеновой оболочки на поверхности наночастиц металла; по-видимому, активировать процесс могут и дефекты иного типа. Присутствие дефектов подтверждено методом КР спектроскопии: соотношение I_D/I_G в спектрах свидетельствует о присутствии в углеродной структуре циклов с числом атомов С, отличающимся от 6 (Рисунок 22). Таким образом, в работе обнаружен необычный тип сильного ВМН, при котором носителем служит металл, а углеродный слой, содержащий дефекты, нанесен на его поверхность, содержит активные центры диссоциативной адсорбции H₂ и способен осуществлять гидрирование ФА.

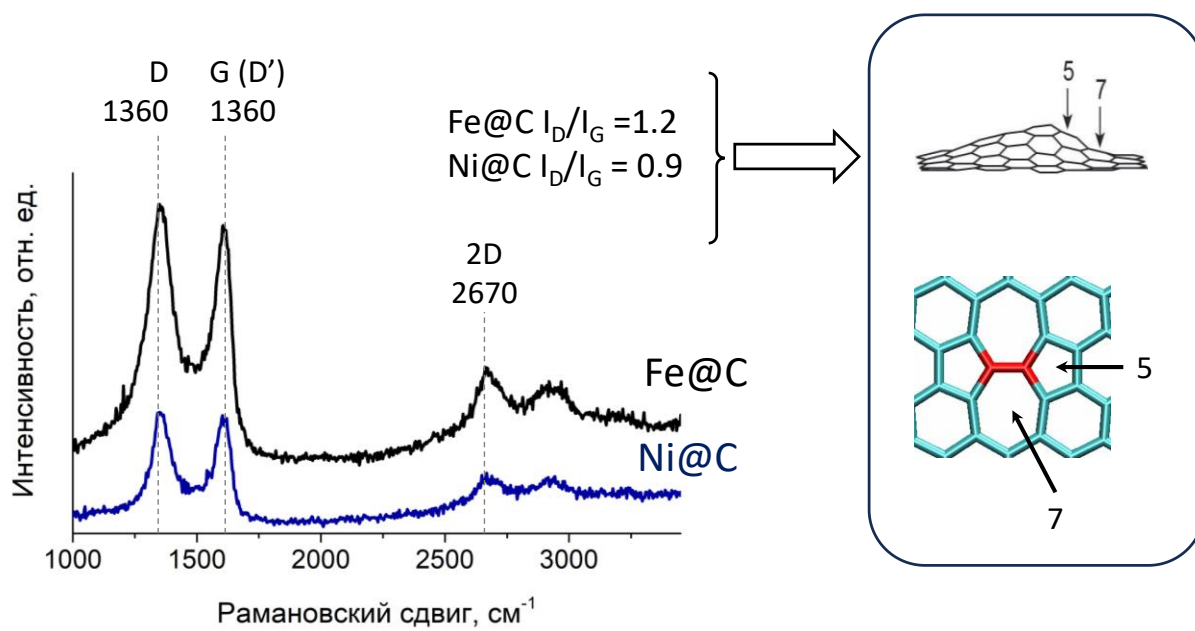


Рисунок 22. КР спектры Ni@C и Fe@C композитов и схема дефектов Стоун-Уолса

3.2. ВМН в катализаторах, нанесенных на НА

В работе проведено сравнение активности Pd/НА, Ni/НА и Au/НА катализаторов в ГДХ хлорированных органических соединений, гидрировании ФА и окислении СО. Особенности строения частиц НА, включающих уникальную комбинацию алмазного ядра и аморфной углеродной оболочки, покрытой функциональными группами, создают возможности направленного формирования активных центров, отличающихся от тех, которые образуются на поверхности традиционных углеродных носителей – активированных углей.

Катализаторы Pd/НА и Ni/НА проявили более высокую эффективность в ГДХ широкого круга хлорированных бензолов и 2,4,8-трихлордифензофурана в парофазных и мультифазных условиях по сравнению с аналогами, в которых носителем служил активированный уголь (Рисунок 23А). Образцы Au/НА, полученные пропиткой НА раствором HAuCl_4 и характеризующиеся более сильным ВМН, обладают повышенной активностью в окислении СО по сравнению с аналогами, в которых Au наносили из коллоидной дисперсии Au/НА_кд (Рисунок 23Б)

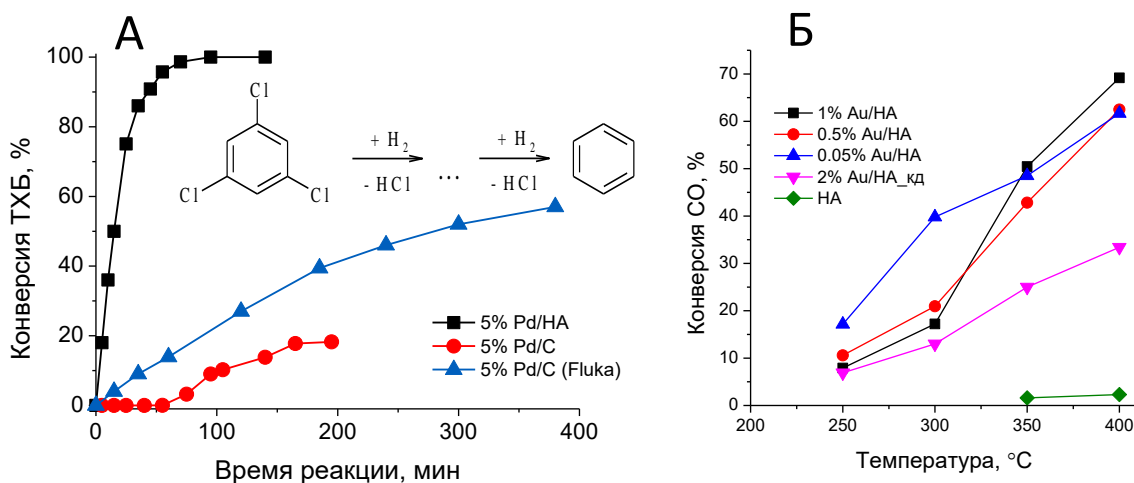


Рисунок 23. (А) Зависимость конверсии 1,3,5-трихлорбензола от времени реакции в мультифазных условиях (*реактор периодического действия*, 50°C) в присутствии Pd/C, Pd/HA и коммерческого Pd/C (Fluka); (Б) температурная зависимость конверсии CO в ИМП-(CO+O₂) в присутствии Au-катализаторов на HA, полученных нанесением Au из раствора HAuCl₄ или из коллоидной дисперсии

Методами ТПВ-H₂ и ИКДО CO_{адс} установлено, что причиной повышенной активности катализаторов на носителе HA является присутствие нанесенного металла в двух состояниях окисления (M⁰ и Mⁿ⁺). Так, на профиле ТПВ-H₂ Ni/HA присутствуют два пика: при 260°C, соответствующий восстановлению высокодисперсных частиц NiO, не связанных химически с поверхностью HA (слабосвязанная форма NiO), и при 390°C, соответствующий восстановлению Ni²⁺, химически координированного с носителем (Ni-O-C). Аналогичные результаты получены для катализаторов на основе Pd и Au.

Появление Mⁿ⁺ обусловлено эффектом ВМН, возникающим на стадии нанесения соли металла при взаимодействии катиона Mⁿ⁺ с кислородсодержащими функциональными группами носителя. Исходный HA (ЗАО «Синта») характеризуется отрицательным значением ζ-потенциала (-4 мВ) вследствие присутствия на поверхности карбоксильных, лактонных и других кислородсодержащих функциональных групп. После нанесения Ni ζ-потенциал поверхности меняется на положительный (0.5 мВ) вследствие связывания функциональных групп с предшественником металла.

Координирование Ni²⁺ функциональными группами поверхности HA в ходе ВМН подтверждено методом EXAFS спектроскопии в ходе анализа катализаторов до и

после *in situ* восстановления H_2 при 150°C, 300°C и 900°C в специальной ячейке спектрометра. В качестве образцов сравнения применяли Ni^0 , NiO, ацетат и карбонат никеля. Анализ кривых РРА, полученных Фурье-преобразованием зависимости рассеивания рентгеновского излучения от энергии излучения в области выше К-края поглощения Ni, показал наличие вклада от связи на расстоянии 1.85 Å, который может свидетельствовать и о присутствии карбида никеля. Дополнительная обработка EXAFS сигнала с помощью вейвлет-преобразования позволила разделить вклады в рассеяние от атомов с различной атомной массой, находящихся на одинаковом расстоянии от Ni (Рисунок 24).

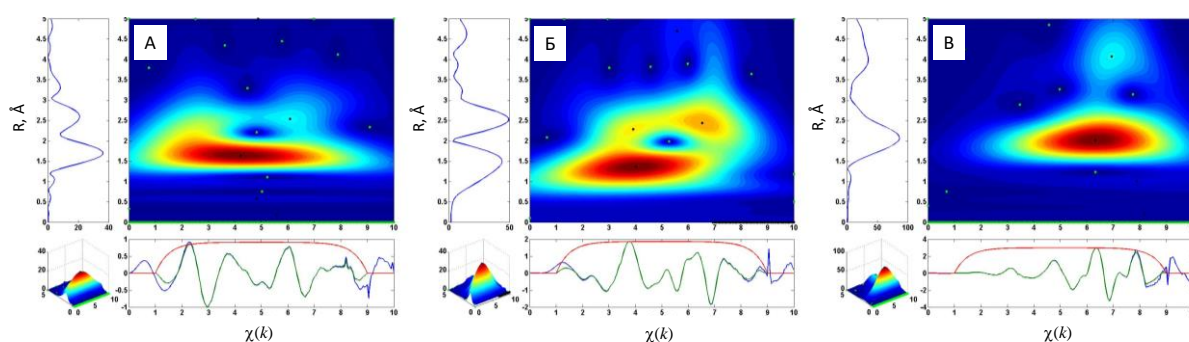


Рисунок 24. Результаты вейвлет-преобразования EXAFS сигнала для NiO/HA, восстановленного при H_2 *in situ* при 150 (А), 300 (Б) и 900°C (В).

В образце, восстановленном при 150°C, преимущественно содержится Ni^{2+} , что подтверждается присутствием максимума на РРА кривых при $R = 1.56 \text{ \AA}$ (Рисунок 24 А). Заметное уширение пика в области $k \sim 2$ связано с появлением дополнительного рассеяния по пути Ni_O_C вследствие закрепления Ni на O-содержащих поверхностных функциональных группах HA. Малоинтенсивный пик при $R = 2.3 \text{ \AA}$ соответствует вкладу пути рассеяния Ni_Ni, что демонстрирует начало процесса восстановления с образованием Ni^0 . Восстановление при 300°C приводит к увеличению интенсивности пика при $R = 2,3 \text{ \AA}$ ($k \sim 6,4$) вследствие образования Ni^0 (Рисунок 24 Б). Также появляется новый максимум в области $R = 2,1 \text{ \AA}$ ($k \sim 3,8$), который, скорее всего, связан с образованием связей Ni_C в карбиде никеля. В образце NiO/HA, восстановленном при 300°C, также присутствует NiO. Неполное восстановление NiO, вероятно, связано с недостаточным временем выдерживания в изотермических условиях при 300 °C в ячейке спектрометра. Восстановление при 900°C (Рисунок 24 В) приводит к полному восстановлению NiO

до Ni^0 . Положение максимумов ($R = 2,03$ и $4,15 \text{ \AA}$) полностью идентично WT-карте Ni^0 . Таким образом, при относительно низких температурах происходит восстановление частиц NiO , физически адсорбированных на поверхности (слабое ВМН), с образованием Ni^0 . Восстановление сильно связанного с носителем Ni^{2+} приводит к появлению Ni^0 и карбида Ni_3C .

Для определения активности Ni , слабо и сильно связанного с носителем, в работе синтезированы Ni/HA катализаторы с преимущественным преобладанием одной из этих форм. Для приготовления образца с преобладанием слабосвязанных форм Ni проводили предварительное удаление функциональных групп обработкой HA в аргоне при 900°C ($\text{Ni}/\text{HA}_{\text{Ar}}$). С целью повышения доли сильно связанной формы образец дополнительно прокачивали на воздухе при 300°C ($\text{Ni}/\text{HA}_{300}$). Соотношение форм Ni контролировали методом ТПВ- H_2 . Сильное ВМН с образованием связей $\text{Ni}-\text{O}-\text{C}$ приводит к образованию высокоселективных активных центров для парциального гидрирования ФА до стирола. Согласно данным EXAFS, при восстановлении сильно связанного с поверхностью Ni^{2+} на границе контакта с носителем может происходить образование NiC_3 . Это вызывает изменение адсорбционных характеристик, благоприятствует десорбции стирола и повышает селективность его образования.

Дополнительно повысить эффективность Ni/HA катализаторов в гидрировании ФА можно модифицированием добавками ZnO . Наиболее эффективным оказался катализатор NiZn/HA с соотношением $\text{Ni}:\text{Zn} = 1:1$. В присутствии NiZn/HA селективность по стиrolу превышает показатели для Ni/HA во всем исследованном температурном интервале ($50\text{-}300^\circ\text{C}$). Методами ТПВ- H_2 и EXAFS спектроскопии показано, доля Ni^0 в образцах зависит от соотношения $\text{Ni}:\text{Zn}$. В образце NiZn/HA ($\text{Ni}:\text{Zn} = 1:1$) в результате обработки водородом при 400°C за 4 ч происходит практически полное восстановление NiO до Ni^0 , тогда как при большем содержании ZnO полного восстановления никеля не происходит. Повышение селективности образования стирола при $\text{Ni}:\text{Zn} = 1:1$ вызвано эффектом ВМН и изменением адсорбционных свойств активного центра по отношению к стиrolу. Снижение соотношения $\text{Ni}:\text{Zn}$ приводит к декорированию поверхности частиц NiO оксидом цинка, их восстановление до Ni^0 замедляется, и адсорбция фенилацетилена снижается.

Таким образом, в этой части работы показано, что ВМН, возникающее в ходе координирования предшественника металла функциональными группами поверхности НА, вносит существенный вклад в формирование активных центров. Повышение эффективности катализаторов Ni/НА может быть достигнуто за счет изменения состава поверхностных функциональных групп и введением ZnO.

Список сокращений

БППУ – метод бесконтактной плавки в присутствии паров углеводорода

ВМН – взаимодействие металл-носитель

ВОПГ – высоко ориентированный пиролитический графит

ГДХ – гидродехлорирование

ГПС – гетерополисоединение

ИКДО CO_{адс} – ИК-спектроскопия диффузного отражения адсорбированного CO

ИМП-(CO+O₂) – окисление CO кислородом в импульсном режиме

ЛЭД - лазерное электродиспергирование

НА – детонационный наноалмаз

п.п. – полоса поглощения

ППДО – метод пиролиза пропитанных солями металлов древесных опилок

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РНСК – проточный реактор с неподвижным слоем катализатора

РРА – кривая радиального распределения атомов

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТПВ-H₂ – температурно-программированное восстановление водородом

ТПР-(CO+O₂) – температурно-программированное окисление CO кислородом

ТХБ – 1,3,5-трихлорбензол

УКА – удельная каталитическая активность

ФА - фенилацетилен

ХБ – хлорбензол

ЭДА – энерго-дисперсионный анализ

EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure, протяженная тонкая структура спектра рентгеновского поглощения

XAFS – X-ray Absorption Fine Structure, тонкая структура спектра рентгеновского поглощения

XANES – X-ray Absorption Near-Edge Structure, околоранжевая тонкая структура спектра рентгеновского поглощения

Основные результаты и выводы

В диссертационной работе предложен комплекс подходов и способов направленного регулирования свойств поверхности катализаторов, включающих наночастицы металлов и углеродные/оксидные носители, для реакций гидрохлорирования, селективного гидрирования и окисления СО, в том числе с привлечением оригинальных методик приготовления катализаторов для решения проблемы управления эффективностью нанесенных гетерогенных катализаторов в реакциях ГДХ, гидрирования ФА и окисления СО.

1. Впервые выявлено ВМН в катализаторах, полученных осаждением на носитель наночастиц металлов (Ni, Pd, NiPd, Au, Pt) методом ЛЭД. Возникающие окисленные формы металла восстанавливаются под действием компонентов реакционной смеси в процессе ГДХ ХБ или окисления СО. Впервые установлено, что каталитическая активность ЛЭД систем нелинейно зависит от степени покрытия поверхности носителя наночастицами металла.

2. Впервые синтезированы биоморфные композиты Pd-C, Co-C и PdCo-C одностадийным методом ППДО. Композиты Pd-C включают углеродный материал низкой степени активации и наночастицы Pd⁰ в узком размерном диапазоне, наименьший размер которых (менее 4 нм) формируется при использовании древесных опилок без предварительной обработки. Гидротермальная обработка опилок способствует образованию более крупных частиц (6-8 нм). В составе Co-C и PdCo-C кобальт присутствует в виде наночастиц CoO (средний размер 3.9 нм) с небольшой примесью Co⁰, палладий в составе PdCo-C преимущественно восстановлен. Значительная доля наночастиц Pd и CoO покрыты тонкой углеродной оболочкой, которая стабилизирует частицы и не препятствует проявлению каталитических свойств в реакциях с участием водорода.

3. Впервые продемонстрирована роль ВМН в ходе синтеза металл-углеродных композитов Pd-C, Co-C и PdCo-C, полученных методом ППДО, а также Ni@C и Fe@C, полученных методом БППУ, и воздействие ВМН на каталитические свойства этих композитов в ГДХ ХБ и гидрировании ФА.

4. Металл-углеродные нанокompозиты Fe@C и Ni@C со структурой «металлическое ядро – углеродная оболочка» проявляют каталитическую активность в ГДХ хлорбензола и гидрировании ФА. Впервые установлено, что на поверхности

графеновой оболочки нанокompозитов Me@C может протекать диссоциативная адсорбция водорода вследствие наличия дефектов в структуре углеродной оболочки и электронного действия металла в подповерхностном слое.

5. Нанесенные на детонационный НА наночастицы Pd и Ni высокоактивны в ГДХ хлорированных органических соединений (ХБ, 1,3,5-трихлорбензол, гексахлорбензол, 2,4,8-трихлордибензофуран) и в гидрировании ФА, а наночастицы золота – в окислении СО. Высокая активность катализаторов на этом носителе обусловлена тем, что часть металла присутствует в окисленном состоянии вследствие координирования с кислород-содержащими функциональными группами поверхности НА. Установлено, что тип ВМН в Ni/НА можно варьировать в ходе приготовления. Формирование на поверхности катализатора Ni, связанного с кислородсодержащими функциональными группами НА, позволяет существенно повысить селективность образования стирола (74% при конверсии ФА 60%) по сравнению с аналогами на активированном угле. Модификация Ni/НА добавкой ZnO в атомном соотношении Ni:Zn = 1:1 повышает селективность образования стирола, а увеличение содержания Zn снижает активность вследствие покрытия поверхности Ni слоем ZnO.

6. Установлены закономерности ВМН в Ni- и Pd-содержащих катализаторах на Al₂O₃ и ZrO₂, приготовленных традиционными методами пропитки и осаждения, за счет изменения условий синтеза. Прокаливание при температурах 400°C и выше в ходе синтеза Ni/Al₂O₃ приводит к полному связыванию никеля с носителем в виде нестехиометрических шпинельных форм. Оптимальное сочетание температур прокаливания (300°C) и восстановления (450°C) обеспечивает получение катализаторов, проявляющих наибольшую эффективность в ГДХ ХБ. В катализаторах Pd-ZrO₂ при нанесении металла осаждением Pd(OH)₂ образуются сильно связанные формы Pd_xZr_yO_z однородного состава, обладающие высокой гидрирующей способностью. Они обеспечивают 100% селективность образования циклогексана в ГДХ ХБ. В случае совместного осаждения Zr(OH)₂ и Pd(OH)₂ в присутствии биотемплата (древесные опилки) состав образующихся шпинелей Pd_xZr_yO_z неоднородный, что снижает гидрирующую способность и повышает селективность образования бензола при ГДХ ХБ.

7. Модифицирование поверхности Al_2O_3 слоем ГПС типа Кеггина на основе Mo и /или W позволяет регулировать силу ВМН и каталитические свойства Ni- и Pd-содержащих катализаторов в ГДХ хлорбензолов (ХБ и 1,3,5-ТХБ) и гидрировании ФА. В образцах, модифицированных ГПС, меняется тип ВМН: снижается доля Pd или Ni, взаимодействующего с Al_2O_3 , но вследствие взаимодействия нанесенного металла с продуктами частичного разложения ГПС образуются новые активные центры, что приводит к повышению каталитической активности.

Цитируемая литература

1. Stakheev A.Y., Kustov L.M. // *Applied Catalysis A: General*. — 1999. — Vol. 188. — № 1-2. — P. 3-35.
2. van Deelen T.W., et al. // *Nature Catalysis*. — 2019. — Vol. 2. — № 11. — P. 955-970.
3. Coq B., Metal-Support Interaction In Catalysis, in: N. Russo and D. R. Salahub (Eds.) *Metal-Ligand Interactions in Chemistry, Physics and Biology*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2000, pp. 49-71.
4. Ruppert A.M., Weckhuysen B.M., Metal-Support Interactions, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp (Eds.) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2008.
5. Занавескин Л.Н., et al. // *Успехи химии*. — 1996. — Vol. 65. — № 7. — P. 667-675.
6. Feng J.-T., et al. // *Journal of Catalysis*. — 2009. — Vol. 266. — № 2. — P. 351-358.
7. Gurevich S.A., et al., Chapter 15 Charge Effects in Catalysis by Nanostructured Metals, in: L. I. Trakhtenberg, S. H. Lin and O. J. Ilegbusi (Eds.) *Thin Films and Nanostructures*, Academic Press, 2007, pp. 725-754.
8. Kozhevnikov V.M., et al., Charge effects and catalytic properties of metal nanoparticles, in: L. I. Trakhtenberg and V. Y. Melnikov (Eds.), *Technosphaera*, Moscow, 2016, pp. 447-486.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность научному консультанту д.х.н. Локтевой Е.С. за неоценимую помощь и всестороннюю поддержку. Автор искренне благодарит всех соавторов за помощь в проведении исследований, ценные и важные советы при обсуждении результатов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ»

1. **Golubina E.V.**, Lokteva E.S., Kachevsky S.A., Turakulova A.O., Lunin V.V. Development and design of Pd-containing supported catalysts for hydrodechlorination // Studies in Surface Science and Catalysis. — 2010. — Vol. 175. — P. 293-296. (0.26 п.л./вклад Голубиной Е.В.70%; SJR 0.351)
2. **Golubina E.V.**, Pichugina D.A., Majouga A.G., Aytekenov S.A. Role of deposition technique and support nature on the catalytic activity of supported gold clusters: experimental and theoretical study // Studies in Surface Science and Catalysis. — 2010. — Vol. 175. — P. 297-300. (0.27 п.л./вклад Голубиной Е.В.80%; SJR 0.351)
3. Lokteva E., Erokhin A.V., Kachevsky S.A., Yermakov A.Y., Uimin M.A., Mysik A.A., **Golubina E.**, Zanaveskin K.L., Turakulova A.O., Lunin V. Metal-carbon nanocomposite systems as stable and active catalysts for chlorobenzene transformations // Studies in Surface Science and Catalysis. — 2010. — Vol. 175. — P. 289-292. (0.27 п.л./вклад Голубиной Е.В.60%; SJR 0.351)
4. Локтева Е.С., **Голубина Е.В.**, Качевский С.А., Харланов А.Н., Ерохин А.В., Лунин В.В. Ультрадисперсный алмаз – новый углеродный носитель для катализаторов гидродехлорирования // Кинетика и катализ. — 2011. — Т. 52. — № 1. — С. 149-159. (1.16 п.л./вклад Голубиной Е.В.70%; ИФ РИНЦ 1.388)
5. Туракулова А.О., **Голубина Е.В.**, Локтева Е.С., Коротков А.В., Лунин В.В. Бинарные оксиды $ZrO_2-Al_2O_3$ – перспективные носители для палладиевых катализаторов гидродехлорирования // Журнал физической химии. — 2011. — Т. 85. — № 3. — С. 466-472. (0.60 п.л./вклад Голубиной Е.В.75%; ИФ РИНЦ 0.856)
6. **Golubina E.V.**, Lokteva E.S., Majouga A.G., Lobanov M.V., Lunin V.V. Ultradispersed diamond as an excellent support for Pd and Au nanoparticle based catalysts for hydrodechlorination and CO oxidation // Diamond and Related Materials. — 2011. — Vol. 20. — № 7. — P. 960-964. (0.56 п.л./вклад Голубиной Е.В.80%; JIF WoS 4.100)
7. Навалихина М.Д., Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Перистый А.А., **Голубина Е.В.**, Лунин В.В. Гидродехлорирование хлорбензола на Ni- и Ni-Pd-катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями типа Кеггина // Журнал физической химии. — 2012. — Т. 86. — № 11. — С. 1792-1798. (0.68 п.л./вклад Голубиной Е.В. 60%; ИФ РИНЦ 0.856)
8. Навалихина М.Д., Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Перистый А.А., **Голубина Е.В.**, Лунин В.В. Селективное гидрирование фенилацетилена на Ni и Ni-Pd катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями типа Кеггина // Журнал физической химии. — 2012. — Т. 86. — № 12. — С. 1935-1943. (0.66 п.л./вклад Голубиной Е.В. 65%; ИФ РИНЦ 0.856)

9. Lokteva E.S., Peristyuy A.A., Kavalerskaya N.E., **Golubina E.V.**, Yashina L.V., Rostovshchikova T.N., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V. Laser electrodispersion as a new chlorine—free method for the production of highly effective metal—containing supported catalysts // *Pure and Applied Chemistry*. — 2012. — Vol. 84. — № 3. — P. 495-508. (1.03 п.л./вклад Голубиной Е.В. 55%; JIF WoS 1.800)
10. Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., **Голубина Е.В.**, Маслаков К.И. Гидродехлорирование хлорбензола в присутствии Ni/Al₂O₃, полученного методом лазерного электродиспергирования и из коллоидной дисперсии // *Кинетика и катализ*. — 2013. — Т. 54. — № 5. — С. 631-640. (1.05 п.л./вклад Голубиной Е.В. 60%; ИФ РИНЦ 1.388)
11. Ерохин А.В., Локтева Е.С., **Голубина Е.В.**, Маслаков К.И., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Лунин В.В. Металл—углеродные наноконпозиты на основе никеля – новые катализаторы гидрирования фенилацетилена // *Журнал физической химии*. — 2014. — Т. 88. — № 1. — С. 16-21. (0.58 п.л./вклад Голубиной Е.В. 65%; ИФ РИНЦ 0.856)
12. Erokhin A.V., Lokteva E.S., Yermakov A.Y., Boukhvalov D.W., Maslakov K.I., **Golubina E.V.**, Uimin M.A. Phenylacetylene hydrogenation on Fe@C and Ni@C core-shell nanoparticles: About intrinsic activity of graphene-like carbon layer in H₂ activation // *Carbon*. — 2014. — Vol. 74. — P. 291-301. (1.07 п.л./ вклад Голубиной Е.В. 65%; JIF WoS 10.900)
13. Локтева Е.С., **Голубина Е.В.**, Антонова М.В., Клоков С.В., Маслаков К.И., Егоров А.В., Лихолобов В.А. Катализатор гидродехлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // *Кинетика и катализ*. — 2015. — Т. 56. — № 6. — С. 753-762. (0.92 п.л./ вклад Голубиной Е.В. 80%; ИФ РИНЦ 1.388)
14. Отрощенко Т.П., Туракулова А.О., Локтева Е.С., **Голубина Е.В.**, Лунин В.В. Катализаторы на основе PdO_ZrO₂ в реакции гидродехлорирования хлорбензола // *Журнал физической химии*. — 2015. — Т. 89. — № 7. — С. 1079-1088. (0.79 п.л./ вклад Голубиной Е.В. 70%; ИФ РИНЦ 0.856)
15. Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., **Голубина Е.В.**, Локтева Е.С., Кротова И.Н., Николаев С.А., Маслаков К.И., Явсин Д.А. Адсорбция и окисление СО на наночастицах Au и Ni, осажденных на Al₂O₃ методом лазерного электродиспергирования // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — 2015. — № 4. — P. 812-818. (0.83 п.л./ вклад Голубиной Е.В. 50%; ИФ РИНЦ 1.463)
16. Локтева Е.С., Клоков С.В., **Голубина Е.В.**, Маслаков К.И., Тренихин М.В., Ивакин Ю.Д., Лихолобов В.А. Влияние способа предварительной гидротермальной обработки на физико—химические свойства Pd/C композитов, получаемых пиролизом опилок, пропитанных раствором нитрата палладия // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — 2016. — № 11. — С. 2618-2627. (1.17 п.л./ вклад Голубиной Е.В. 65%; ИФ РИНЦ 1.463)
17. **Golubina E.V.**, Lokteva E.S., Erokhin A.V., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Likholobov V.A., Lunin V.V. The role of metal—support interaction in catalytic activity of

nanodiamond—supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation // *Journal of Catalysis*. — 2016. — Vol. 344. — P. 90-99. (1.24 п.л./вклад Голубиной Е.В. 70%; JIF WoS 7.300)

18. Klokov S.V., Lokteva E.S., **Golubina E.V.**, Maslakov K.I., Levanov A.V., Chernyak S.A., Likholobov V.A. Effective Pd/C catalyst for chlorobenzene and hexachlorobenzene hydrodechlorination by direct pyrolysis of sawdust impregnated with palladium nitrate // *Catalysis Communications*. — 2016. — Vol. 77. — P. 37-41. (0.50 п.л./вклад Голубиной Е.В. 70%; JIF WoS 3.700)

19. **Голубина Е.В.**, Локтева Е.С., Маслаков К.И., Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А. Особенности строения и каталитического поведения наноструктурированных Ni—катализаторов, полученных методом лазерного электродиспергирования // *Российские нанотехнологии*. — 2017. — Т. 12. — № 1-2. — С. 16-21. (0.74 п.л./вклад Голубиной Е.В. 45%; ИФ РИНЦ 0.975)

20. **Golubina E.V.**, Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Egorova T.B., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Yermakov A.Y. Chlorobenzene hydrodechlorination on bimetallic catalysts prepared by laser electrodispersion of NiPd alloy // *Pure and Applied Chemistry*. — 2018. — Vol. 90. — № 11. — P. 1685-1701. (1.51 п.л./вклад Голубиной Е.В. 50%; JIF WoS 1.800)

21. **Голубина Е.В.**, Локтева Е.С., Гурбанова У.Д., Харланов А.Н., Егорова Т.Б., Липатова И.А., Власкин М.С., Школьников Е.И. Мультифазное гидродехлорирование 1,3,5—трихлорбензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия: влияние свойств носителя и модификации гетерополикислотой на основе кремния и вольфрама // *Кинетика и катализ*. — 2019. — Т. 60. — № 3. — С. 315-333. (1.65 п.л./вклад Голубиной Е.В. 65%; ИФ РИНЦ 1.388)

22. Клоков С.В., Локтева Е.С., **Голубина Е.В.**, Маслаков К.И., Исайкина О.Я., Тренихин М.В. Палладий—кобальтовые катализаторы на углеродном носителе в гидродехлорировании хлорбензола // *Журнал физической химии*. — 2019. — Т. 93. — № 10. — С. 1584-1600. (1.48 п.л./вклад Голубиной Е.В. 70%; ИФ РИНЦ 0.856)

23. Klokov S.V., Lokteva E.S., **Golubina E.V.**, Chernavskii P.A., Maslakov K.I., Egorova T.B., Chernyak S.A., Minin A.S., Konev A.S. Cobalt—carbon nanocomposite catalysts of gas—phase hydrodechlorination of chlorobenzene // *Applied Surface Science*. — 2019. — Vol. 463. — P. 395-402. (1.04 п.л./вклад Голубиной Е.В. 70%; JIF WoS 6.700)

24. Lokteva E.S., **Golubina E.V.** Metal-support interactions in the design of heterogeneous catalysts for redox processes // *Pure and Applied Chemistry*. — 2019. — Vol. 91. — № 4. — P. 609-631. (2.39 п.л./вклад Голубиной Е.В. 50%; JIF WoS 1.800)

25. **Голубина Е.В.**, Локтева Е.С., Кавалерская Н.Е., Маслаков К.И. Влияние температуры прокалывания на эффективность Ni/Al₂O₃ в реакции гидродехлорирования // *Кинетика и катализ*. — 2020. — Т. 61. — № 3. — С. 410-427. (1.68 п.л./вклад Голубиной Е.В. 80%; ИФ РИНЦ 1.388)

26. Bryzhin A.A., **Golubina E.V.**, Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N. Bimetallic Nanostructured Catalysts Prepared by Laser Electrodispersion: Structure and Activity in Redox Reactions // ChemCatChem. — 2020. — Vol. 12. — № 17. — P. 4396-4405. (1.36 п.л./вклад Голубиной Е.В. 40%; JIF WoS 4.500)
27. **Golubina E.V.**, Peristy A.A., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Egorov A.V. Modification of Ni/Al₂O₃ catalyst with Pd nanoparticles for selective phenylacetylene semihydrodenatation // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. — 2020. — Vol. 129. — № 2. — P. 883-898. (1.01 п.л./вклад Голубиной Е.В. 80%; JIF WoS 1.800)
28. **Голубина Е.В.**, Локтева Е.С., Ерохин А.В., Мурзин В.Ю., Черникова В.С., Велигжанин А.А. Формирование активных центров нанесенных на наноалмазы никель—цинковых катализаторов селективного гидрирования фенилацетилена // Журнал физической химии. — 2021. — Т. 95. — № 3. — С. 393-404. (1.11 п.л./вклад Голубиной Е.В. 75%; ИФ РИНЦ 0.856)
29. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., **Голубина Е.В.**, Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Метод лазерного электродиспергирования металлов для синтеза наноструктурированных катализаторов: достижения и перспективы // Журнал физической химии. — 2021. — Т. 95. — № 3. — С. 348-373. (2.27 п.л./вклад Голубиной Е.В. 30%; ИФ РИНЦ 0.856)
30. Рябошапка Д.А., Локтева Е.С., **Голубина Е.В.**, Харланов А.Н., Маслаков К.И., Камаев А.О., Шумянцева А.В., Липатова И.А., Школьников Е.И. Гидродехлорирование хлорбензола в паровой фазе на никелевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия: влияние структуры носителя и его модификации гетерополикислотой HSiW // Кинетика и катализ. — 2021. — Т. 62. — № 1. — С. 55-76. (2.14 п.л./вклад Голубиной Е.В. 65%; ИФ РИНЦ 1.388)
31. **Golubina E.V.**, Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Shilina M.I., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Slavinskaya E.M. Role of surface coverage of alumina with Pt nanoparticles deposited by laser electrodispersion in catalytic CO oxidation // Applied Surface Science. — 2021. — Vol. 536. — P. 147656-1 - 147656-13. (1.94 п.л./вклад Голубиной Е.В. 45%; JIF WoS 6.700)

Патент на изобретение

32. Патент № 2462311 РФ. Способ получения катализатора гидродехлорирования / **Голубина Е.В.**, Туракулова А.О., Локтева Е.С., Перистый А.А., Лунин В.В. // Бюл. — 2012. — № 27. — 5 с.