

На правах рукописи



Михеева Наталья Николаевна

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ Ag/SBA-15 ДЛЯ ГЛУБОКОГО
ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Научный руководитель: кандидат химических наук
Мамонтов Григорий Владимирович

Официальные оппоненты:

Ростовщикова Татьяна Николаевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник

Ведягин Алексей Анатольевич, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», заместитель директора по научной работе

Восмериков Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, директор

Защита диссертации состоится 30 декабря 2021 г. в 16 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета «НИ ТГУ.02.01», созданного на базе химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, аудитория 402).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <https://dissertations.tsu.ru/PublicApplications/Details/0e57cccd-12de-4400-8ebd-8c464f469aeb>

Автореферат разослан «____» ноября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Аксенова Юлия Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Летучие органические соединения (ЛОС) представляют собой легколетучие высокотоксичные соединения, загрязняющие атмосферу и пагубно влияющие на здоровье человека. В настоящее время ЛОС занимают лидирующие позиции в списке основных загрязнителей воздуха. Их повышенное содержание в воздухе отрицательно сказывается на состоянии окружающей среды и здоровье человека. На данный момент существует множество способов борьбы с выбросами ЛОС в воздух, однако их использование зачастую ограничено в силу различных недостатков, таких как высокая энергозатратность, неполнота разложения ЛОС, проблемы с регенерацией материалов. Наиболее перспективными методами борьбы с ЛОС является их каталитическое окисление до CO_2 и воды и адсорбция. Однако и такие методы имеют свои недостатки. Адсорбция связана с необходимостью последующей регенерации адсорбента и возможностью возникновения внутридиффузных затруднений. Реакции глубокого окисления зачастую протекают при повышенных температурах (200–400 °C), что является весьма энергозатратным (особенно при малых концентрациях ЛОС). Решением обозначенных проблем может стать использование сорбционно-каталитического подхода. Суть этого подхода сводится к использованию сорбционно-каталитических систем, работающих в качестве сорбента при комнатной температуре и как катализатор при повышенных температурах.

Наиболее активными в глубоком окислении ЛОС являются катализаторы на основе благородных металлов, в первую очередь палладия и платины, однако их широкое применение ограничено их высокой стоимостью. В качестве альтернативного активного компонента для катализаторов окисления ЛОС (вместо дорогостоящих золота и металлов платиновой группы) наиболее перспективным представляется серебро. В отличие от других благородных металлов, серебро обладает относительно низкой стоимостью и более высокой стабильностью к влаге, что повышает практический интерес к катализаторам на его основе.

Оксид церия, является одним из наиболее распространённых носителей для катализаторов низкотемпературного глубокого окисления органических веществ за счёт высокой подвижности поверхностного кислорода, однако его использование в качестве индивидуального носителя ограничено относительно высокой стоимостью, низкой термической стабильностью и невысокой удельной поверхностью. Газообразные молекулы кислорода легко активируются на поверхности твердого CeO_2 за счёт быстрой и обратимой окислительно-восстановительной реакцией между Ce^{4+} и Ce^{3+} . Сочетание CeO_2 с другими оксидами переходных металлов (таких как оксиды циркония, гафния,

гадолиния, иттрия, лантана и т.д.) используется для увеличения дисперсности частиц оксида церия и повышения реакционной способности red-ox переходов $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$, что увеличивает активность катализаторов [1, 2]. Другим способом увеличения стабильности мелких частиц оксида церия, является их нанесение на первичный носитель – оксид кремния или алюминия. Данный способ также позволяет получить высокопористый смешанный носитель, сочетающий в себе структуру первичного носителя и поверхность оксида церия, что может быть очень важно при разработке сорбционно-каталитического материала. На основе таких носителей могут быть получены высокоактивные катализаторы глубокого окисления даже при пониженном содержании оксида церия [3, 4]. Использование в качестве носителя оксида кремния со структурой MCM-41 или SBA-15, отличающейся не только высокими значениями удельной поверхности и объёма пор, что обеспечивает высокую сорбционную ёмкость, но и позволяющей дополнительно управлять свойствами системы за счёт стабилизации высокодисперсных нанесённых компонентов в цилиндрических порах носителя.

Таким образом, разработка сорбентов и катализаторов для улавливания и окисления летучих органических соединений является актуальной, создание сорбционно-каталитических материалов на основе композиции $\text{Ag-CeO}_2/\text{SBA-15}$ представляется перспективным для решения этой проблемы.

Степень разработанности темы

Ранее были исследованы особенности стабилизации и реакционной способности серебра на поверхности силикагеля, показано роль концентрации поверхностных силанольных групп на реакционную способность и каталитические свойства нанесённого серебра. В то время как при использовании в качестве носителя структурированного оксида кремния, например SBA-15, появляется дополнительная возможность контроля размера частиц серебра за счёт использования цилиндрических пор носителя как нанореактора, в которых рост частиц нанесённых компонентов ограничен стенками пор. Это позволяет получить мелкие частицы нанесённых активных компонентов.

Для оксида церия широко известно использование цитратного подхода для получения более дисперсных частиц. В настоящей работе впервые проведено комбинирование цитратного метода и особой пористой структуры SBA-15, используемой в качестве нанореакторов для получения высокодисперсных частиц оксида церия. Известно, что каталитическая композиция Ag/CeO_2 проявляет повышенную каталитическую активность в реакциях окисления CO и глубокого окисления ЛОС, однако недостатком является невысокие значения удельной поверхности. В настоящей работе предполагается формирование контактирующих частиц Ag и CeO_2 в структуре

высокопористого носителя SBA-15, обеспечивающей не только высокодисперсное состояние нанесённых компонентов, но и высокую сорбционную ёмкость по отношению к ЛОС, что может быть использовано при использовании материала не только как катализатора, но и сорбента.

Таким образом, в настоящем исследовании ставятся новые задачи, решение которых может послужить основой для разработки сорбционно-каталитических материалов для улавливания и глубокого окисления летучих органических соединений.

Целью работы является выявление влияния условий нанесения серебра и CeO_2 на их распределение в пористой структуре и на внешней поверхности SBA-15 на активность полученных Ag-содержащих катализаторов в реакции глубокого окисления летучих органических соединений.

В рамках достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование особенностей формирования и распределения Ag и CeO_2 частиц в структуре SBA-15 в зависимости от условий синтеза.
2. Исследование особенностей взаимодействия частиц Ag и CeO_2 в структуре SBA-15 и выявление влияния этого взаимодействия на реакционную способность и каталитические свойства Ag- CeO_2 /SBA-15 систем в окислении CO, а также в реакциях глубокого окисления метанола и толуола.
3. Исследование особенностей адсорбции и превращения толуола на поверхности SBA-15 и Ag- и CeO_2 -содержащих катализаторов на его основе.

Научная новизна

1. *Впервые* показано, что использование лимонной кислоты в качестве стабилизирующей добавки и уникальной пористой структуры SBA-15 позволяет сформировать частицы оксида церия размером около 3 нм, равномерно распределенные по всей поверхности SBA-15.
2. *Впервые* показано, что структура SBA-15 влияет на формирование и распределение частиц серебра на поверхности: наблюдается два типа частиц серебра: размером 0,5-3 нм, локализованных преимущественно внутри пор SBA-15, и более крупных частиц размером 4-8 нм, находящихся на внешней поверхности SBA-15.
3. Установлено, что взаимодействие серебра и оксида церия влияет на сорбционные и каталитические свойства полученной Ag- CeO_2 /SBA-15 системы: увеличение активности в окислении ЛОС на примере метанола и толуола происходит за счёт более прочной адсорбции ЛОС на поверхности частиц Ag и CeO_2 , а также совместном участии активных центров на поверхности серебра и оксида церия в окислительном процессе.

Теоретическая и практическая значимость диссертации

Полученные результаты послужат основой создания сорбционно-каталитических систем для улавливания из воздуха и последующего глубокого окисления летучих органических соединений, что может быть использовано для очистки воздуха в помещении с их повышенной концентрацией, в том числе в рабочих помещениях химических, фармацевтических, металлургических, деревообрабатывающих (выделение большого количества формальдегида при получении фенолформальдегидных смол и прессовке плит) предприятиях, подземных парковках, а также для очистки сбросовых газов химических, фармацевтических и других предприятий или нейтрализации выхлопных газов автотранспорта.

Методология и методы исследования

Для исследования влияния условий нанесения серебра и CeO_2 на их распределение в пористой структуре и на внешней поверхности SBA-15 и на активность полученных Ag-содержащих катализаторов в реакции низкотемпературного окисления летучих органических соединений были синтезированы серии носителей, модифицированных CeO_2 /SBA-15 носителей и Ag-содержащих катализаторов Ag/SBA-15 и Ag- CeO_2 /SBA-15. Суть подхода состоит в нанесении активной композиции Ag- CeO_2 на поверхность инертного наноструктурированного носителя SBA-15. В данном случае SBA-15 выступает в роли первичного носителя, обеспечивающего необходимые текстурные характеристики, термическую и механическую стабильность катализатора, а также подложки для стабилизации высокодисперсных частиц оксида церия и серебра. Упорядоченная структура SBA-15, представляющая систему открытых цилиндрических пор, используется в качестве нанореакторов для получения и стабилизации частиц серебра и оксида церия размером менее 5 нм в ограниченном объёме поры.

Первичный носитель SBA-15 синтезирован методом темплатного синтеза с использованием триблоксополимера Pluronic P-123. Нанесение активных компонентов на поверхность SBA проводилась методом пропитки по влагоемкости с использованием водных растворов нитратов серебра и церия (III).

Полученные Ag-содержащие катализаторы исследовались комплексом физико-химических методов:

1. Исследование структуры материалов методом низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР).
2. Исследование фазового состава и химического состояния нанесённых компонентов методами рентгенофазового анализа, УФ-видимой спектроскопии.

3. Исследование особенностей восстановления AgO_x и CeO_2 , а также оценка их взаимодействия методом температурно-программированного восстановления (ТПВ H_2).

4. Исследование особенностей взаимодействия толуола с поверхностью катализаторов методами ТПД толуола и ТПР.

5. Исследование каталитических свойств полученных катализаторов в окислении СО и летучих органических соединений (метанол, толуол) проводилось в режиме температурно-программированного нагрева на сорбционном анализаторе с масс-спектрометрическим анализом продуктов.

Положения, выносимые на защиту

1. Введение лимонной кислоты в пропиточный раствор обеспечивает формирование и стабилизацию частиц оксида церия с размером <5 нм, равномерно распределённых в структуре SBA-15.

2. На поверхности SBA-15 формируется два типа частиц серебра: размером 0,5-3 нм, локализованные внутри пор SBA-15, и более крупные частицы (4-8 нм), находящиеся на внешней поверхности.

3. Повышенная активность катализатора $\text{Ag-CeO}_2/\text{SBA-15}$ в окислении ЛОС связана с наличием взаимодействия частиц серебра и оксида церия, обеспечивающим более прочную адсорбцию ЛОС на поверхности катализатора и совместное участие окислительных центров на поверхности частиц серебра и оксида церия в окислении ЛОС.

Достоверность результатов исследования

Достоверность полученных результатов основывается на проведении исследований на высоком методическом уровне с применением современных приборов и оборудования, на использовании комплекса взаимодополняющих физико-химических методов, высокой воспроизводимости результатов, а также согласованности результатов, полученных соискателем, с данными других исследователей.

Апробация работы

Основные результаты диссертационного исследования были представлены на ряде конференций: 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”, Москва, 20-23 мая 2018 г.; 12th International symposium scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts, Louvein-la-Neuve, Belgium, 08-12 July 2018; Пятая международная конференция стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018», Санкт-Петербург, 27-31 августа 2018; Катализ: от науки к промышленности. V Международная научная школа-конференция молодых ученых, Томск, 25-29 сентября 2018 г.; The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis A

breakthrough in catalysis toward efficiency and sustainable future. August 4th - 7th, 2019. Bangkok, Thailand; 14th European Congress on Catalysis, EuropaCat2019, Aachen, Germany, 18-23 августа 2019; XI International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (MCR-XI), Сочи, 7-11 октября 2019 г; VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск, 18-20 мая 2020 г; 6th International School-Conference for Young Scientists “Catalysis: from Science to Industry”, Томск, 6-10 октября 2020 г; IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Казань, 20-25 сентября 2021 г.

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке цели и задач исследования, анализе и обработке литературных данных, синтезе и модификации образцов, самостоятельно осуществлял тестирование образцов рядом физико-химических исследований таких как: ТПВ, ТПД толуола, ТПР толуола, а также каталитические эксперименты по окислению СО, метанола и толуола, а также принимал участие в анализе и интерпретации данных полученных методами: низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ПЭМ и УФ-видимой спектроскопии.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка использованной литературы из 214 наименований. Общий объем диссертации составляет 113 страниц, включая 62 рисунка и 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследований, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, а также выносимые на защиту научные положения.

Первая глава посвящена анализу литературных данных о летучих органических соединениях (ЛОС), их опасности для окружающей среды и здоровья человека, источниках выбросов ЛОС в воздух, а также путях решения проблемы загрязнения воздуха ЛОС. Подробно описаны свойства и источники выбросов метанола и толуола. Проведено сравнение активности катализаторов глубокого окисления метанола и толуола, а также сравнения сорбционных емкостей сорбентов, используемых для улавливания толуола из воздуха. Проведено сравнение каталитических свойств различных катализаторов в окислении ЛОС, показано, что наибольшую каталитическую активность в реакциях окисления метанола и толуола имеют катализаторы на основе благородных металлов (платина, палладий, серебро). Описаны свойства серебросодержащих

катализаторов окисления ЛОС. Показано, что значительную роль в формировании активной поверхности этих катализаторов играет взаимодействие «металл-носитель». Варьирование методов синтеза, условий обработок и добавок, позволяет получить катализаторы с достаточно высокой активностью, что является весьма перспективным для их применения на практике.

Во **второй главе** представлено описание используемых в работе методов синтеза катализаторов, а также описание используемых физико-химических, каталитических и сорбционных методов исследования свойств полученных систем. Первичный носитель оксид кремния с упорядоченной пористой структурой типа SBA-15 был синтезирован темплатным методом с использованием Pluronic P123 в качестве темплата и тетраэтоксисилана в качестве предшественника оксида кремния. Синтез $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ образцов проводился методом пропитки по влагоемкости с использованием водного раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), стабилизированного лимонной кислотой при мольном соотношении $\text{Ce}:\text{лимонная кислота} = 1:2$, а также без использования стабилизирующей добавки. Образцы сушились при температуре 120°C и прокаливались при 400°C . Содержание оксида церия составляло 20 мас. %. На основе полученных $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ образцов и SBA-15 методом пропитки по влагоемкости с использованием водного раствора AgNO_3 были синтезированы серебросодержащие катализаторы. Расчётное содержание серебра в катализаторах составило 10 мас. %. Полученные системы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), УФ-видимой спектроскопии, температурно-программированного восстановления (ТПВ), температурно-программированной десорбции толуола (ТПД) и поверхностной температурно-программированной реакцией окисления толуола (ТПР), а также были протестированы в реакциях окисления CO , метанола и толуола.

В **третьей главе** рассмотрено влияние добавки лимонной кислоты на характер распределения оксида церия на поверхности SBA-15. В ходе исследования было выявлено, что добавка лимонной кислоты в пропиточный раствор позволяет получить частицы оксида церия размером около 3 нм, равномерно распределённые по всей поверхности SBA-15.

Изучение текстурных характеристик образцов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотерма адсорбции-десорбции азота для синтезированного носителя SBA-15 характеризуется типичной для материала SBA-15 петлей гистерезиса H1 типа (Рис. 1а). Образец характеризуется удельной поверхностью $781 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом пор $1,17 \text{ см}^3/\text{г}$ и узким распределением пор по размерам в диапазоне

6-9 нм. Введение оксида церия в SBA-15 приводит к появлению дополнительной петли гистерезиса в области относительных давлений 0,55-0,65, свидетельствующей об искажении геометрии пор SBA-15 за счёт распределения в них CeO_2 , а объём пор уменьшается с 1,17 до 0,87-0,88 $\text{см}^3/\text{г}$. Введение оксида церия в пористую структуру SBA-15 без использования лимонной кислоты приводит к уменьшению объема пор с диаметром пор 7-9 нм (Рис. 1б), в то время как в результате частичного блокирования пор SBA-15 частицами CeO_2 появляются поры меньшего диаметра (5-7 нм).

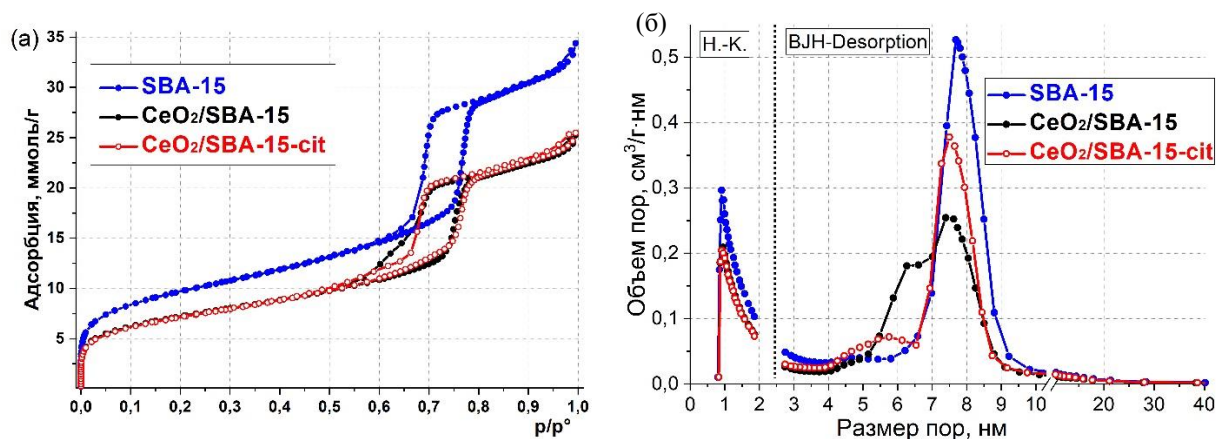


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и соответствующие распределения пор по размерам (б) для синтезированных образцов

Введение CeO_2 с добавлением лимонной кислоты также приводит к уменьшению объема пор с диаметром пор 7-9 нм, но по сравнению с образцом $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ это уменьшение незначительно, что может указывать на более равномерное распределение нанесённого компонента. Появление небольшого количества пор с размерами 4-7 нм может быть результатом распределения частиц CeO_2 внутри пор SBA-15.

Таблица 1 – Свойства синтезированного SBA-15 и $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ образцов

Образец	S _{ВЕТ} , м²/г	V _{пор} , см³/г	D _{пор} , нм	d ₂₂₀ , Å	ОКР, нм	Поглощение H ₂ , мкмоль/г (%)	
						Поверхность (400-650°C)	Объем (600-900°C)
SBA-15	781	1,17	8,1	-	-	-	-
CeO ₂ /SBA-15	580	0,87	7,6	1,912	5,9±0.2	294 (53,8)	252 (46,2)
CeO ₂ /SBA-15-cit	575	0,88	7,6	1,925	3,0±0.3	427 (77,1)	127 (22,9)

Изучение фазового состава образцов проводилось методом рентгенофазового анализа. Согласно полученным данным, для всех образцов наблюдается рефлекс аморфного оксида кремния при 2θ 23°. На всех рентгенограммах присутствует рефлекс в области ниже 5°, относящийся к упорядоченной структуре SBA-15. Интенсивность малоуглового рефлекса SBA-15 уменьшается при введении оксида церия, что свидетельствует о частичном уменьшении упорядоченности структуры за счет заполнения

пор SBA-15 оксидом церия. Для образца $\text{CeO}_2/\text{SBA-15-cit}$ интенсивность рефлекса уменьшается незначительно, что указывает на более равномерное распределение частиц CeO_2 в структуре SBA-15.

Для образцов $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ наблюдаются рефлексы фазы CeO_2 в областях 2θ 28,6, 32,9, 47,2 и др. Для образца $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$, приготовленного без использования лимонной кислоты, интенсивность этих рефлексов выше, что указывает на образование кристаллитов CeO_2 большего размера ($\text{ОКР} = 5,9$ нм, Таблица 1.). Для образца $\text{CeO}_2/\text{SBA-15-cit}$ наблюдаются менее интенсивные уширенные рефлексы фазы CeO_2 , что указывает на меньший размер кристаллитов ($\text{ОКР} = 3,0$ нм). Увеличение параметров межплоскостного расстояния d_{220} (Таблица 1) для рефлексов фазы CeO_2 для образца $\text{CeO}_2/\text{SBA-15-cit}$ свидетельствуют о расширении решётки фазы CeO_2 из-за высокой концентрации дефектов в частицах CeO_2 .

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что образец SBA-15 представляет собой червеобразные (worm-like) частицы длиной несколько микрометров с упорядоченной (гексагональная упаковка) системой открытых цилиндрических пор диаметром около 8 нм. На рисунке 2 представлены микрофотографии (в режиме СПЭМ) для образцов $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ и $\text{CeO}_2/\text{SBA-15-cit}$, синтезированные на основе образца SBA-15. Для образца $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ (рис. 2а) наблюдаются агломераты частиц оксида церия размером 30-40 нм.

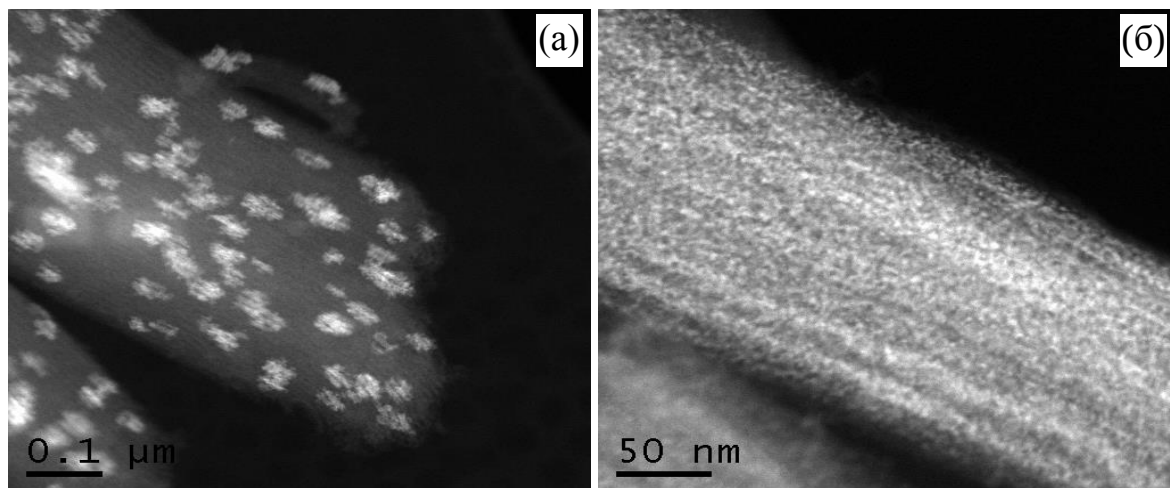


Рисунок 2 – Микрофотографии СПЭМ $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ (а) и $\text{CeO}_2/\text{SBA-15-cit}$ (б) образцов

Для образца $\text{CeO}_2/\text{SBA-15-cit}$ (рис. 2б) наблюдаются равномерное распределение мелких частиц оксида церия (белые точки на снимке) в структуре SBA-15. На СПЭМ снимках более высокого разрешения видно, что частицы имеют размер 1-3 нм, на ПЭМ ВР изображениях просматриваются отдельные области кристалличности с межплоскостным расстоянием $d_{111}=0,31$ нм, относящимся к кубической фазе CeO_2 , что хорошо согласуется с данными, полученными методом РФА.

На рисунке 3 представлены профили ТПВ для исследуемых образцов. Два пика поглощения водорода с максимумами при 545-610°C и 725-820°C относятся к восстановлению поверхности и объема наночастиц CeO_2 соответственно. Площади первого и второго пиков для $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ соответствуют расходу H_2 , равному 294 и 252 мкмоль/г, соответственно (Таблица 1.). Соотношение поверхности и объема частиц оксида церия для этого образца составляет 53,8/46,2. Низкотемпературный сдвиг обоих пиков ТПВ наблюдается для образца $\text{CeO}_2/\text{SBA-15-cit}$, что может быть связано с малым размером частиц CeO_2 в образце $\text{CeO}_2/\text{SBA-15-cit}$. Количество водорода, потребляемого для образца $\text{CeO}_2/\text{SBA-15-cit}$ при температурах 300-700 °C, составляет 427 мкмоль/г, а для пика от 650 до 900 °C - 127 мкмоль/г (Таблица 1.). Высокое соотношение поверхность/объем оксида церия 77,1/22,9 также указывает на высокую дисперсность частиц CeO_2 .

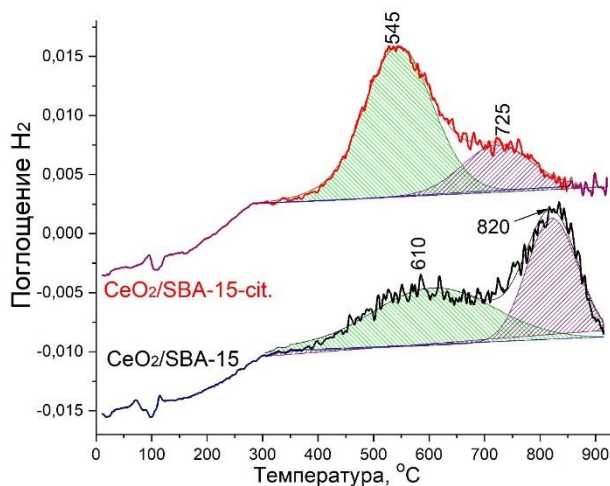


Рисунок 3 – Профили ТПВ- H_2 полученных $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ образцов

Таким образом, использование особой пористой структуры SBA-15 в качестве нанореактора при формировании частиц оксида церия совместно с использованием лимонной кислоты в качестве стабилизирующей добавки в пропиточный раствор позволяет получать частицы CeO_2 размером ~ 3 нм, равномерно распределённые в пористой структуре SBA-15. При синтезе системы $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ без добавки лимонной кислоты на поверхности SBA-15 образуются агломераты с размерами 30-40 нм, состоящие из кристаллитов CeO_2 с размерами ~ 6 нм. Это различие может быть связано с образованием комплекса $\text{Ce}(\text{Cit})_2^{3-}$ в пропиточном растворе, что приводит к более однородному распределению предшественника оксида церия в порах SBA-15. Разложение цитрата церия приводит к образованию мелких наночастиц оксида церия, в то время как разложение кристаллитов нитрата церия (III) приводит к образованию более крупных кристаллических частиц оксида церия. Таким образом, уникальная структура SBA-15 и добавление лимонной кислоты играют важную роль в образовании мелких частиц оксида церия.

В четвертой главе рассмотрены особенности распределения серебра и в системах на основе SBA-15 и $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$, а также каталитические свойства полученных серебросодержащих катализаторов в реакциях окисления СО и метанола.

При изучении текстурных характеристик катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота было показано, что введение серебра и оксида церия приводит к уменьшению интенсивности изотерм, уменьшению высоты петли гистерезиса и уменьшению показателей удельной поверхности и объема пор (Таблица 2). Было показано, что введение активных компонентов приводит к уменьшению количества как микро-, так и мезопор. Значительно уменьшенное количество пор с размерами 6-9 нм наряду с появлением пор меньшего размера указывает на частичное блокирование пор SBA-15 частицами оксида церия и/или серебра.

Таблица 2 – Свойства синтезированных катализаторов на основе SBA-15 и $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$

Образцы	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_{pore} , см ³ /г	D_{pore}^* , нм	ОКР (Ag)	ОКР (CeO_2)	Поглощение H_2 , мкмоль/г
SBA-15	781	1,17	8.1	-	-	-
Ag/SBA-15	407	0,772	8.0	9,7/3,5	-	340
Ag-CeO_2/SBA-15	298	0,659	7.6	11,6/6,1	6,2	362
Ag-CeO_2/SBA-15(cit)	314	0,612	7.1	14,7/4,6	2,9	603
* BJH-Desorption method						

На рисунке 4 представлены рентгенограммы образца SBA-15 и исследуемых серебросодержащих катализаторов. Все катализаторы характеризуются наличием рефлексов при $2\theta = 38,2, 44,4, 64,5$ и $77,4^\circ$, относящихся к фазе металлического серебра. Рефлексы имеют широкое основание и острый пик (рис. 4б), что может свидетельствовать о наличии двух типов частиц серебра. Рефлекс при $38,2^\circ$ был разложен на два пика, по каждому пику был рассчитан размер кристаллитов (ОКР, Таблица 2). Размер мелких частиц серебра составляет 3,5-6,1 нм, а крупных частиц - 9,7-14,7 нм. Частицы серебра с наименьшими размерами (3,5 нм) наблюдаются для катализатора Ag/SBA-15. Размер частиц серебра для церий-содержащих катализаторов выше, что может быть связано с меньшей площадью поверхности модифицированных носителей $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$.

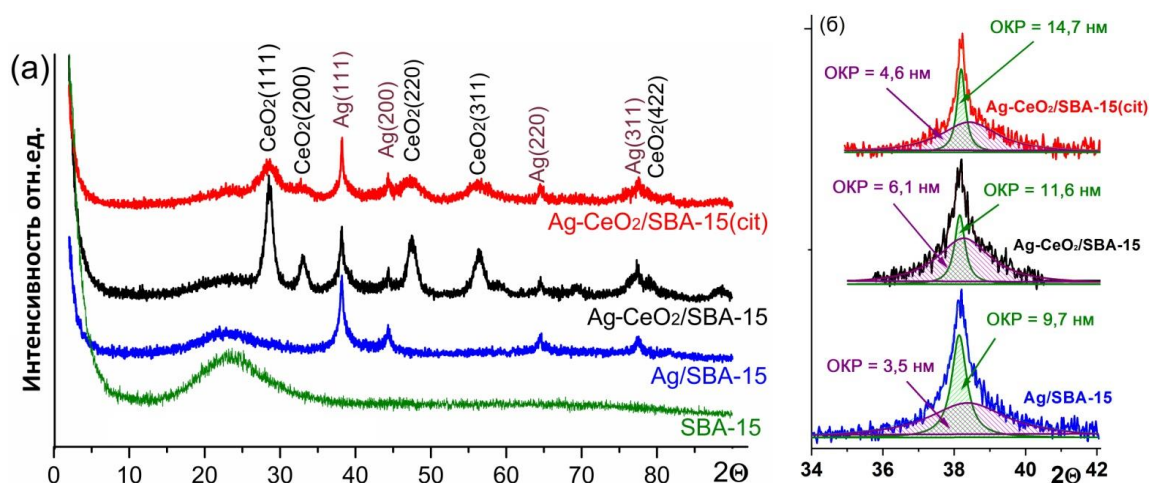


Рисунок 4 – Рентгенограммы исследуемых образцов (а) и результаты разложения рефлекса Ag (111) (б) для катализаторов

При исследовании образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5) было показано, что на поверхности Ag/SBA-15 катализатора присутствует два типа частиц серебра: мелкие частицы (<3 нм), локализованные преимущественно внутри пор SBA-15, и более крупные частицы (3-15 нм), образующиеся на внешней поверхности носителя.

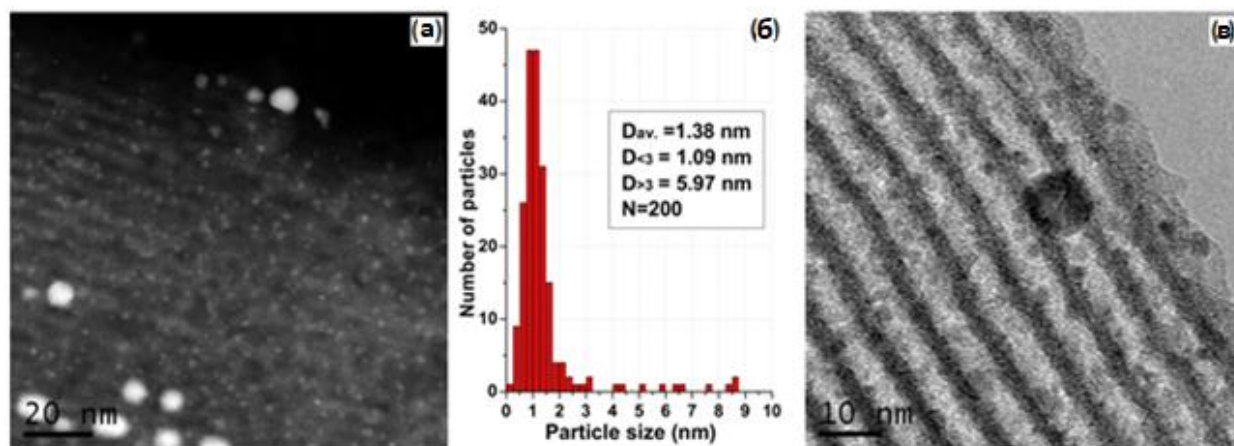


Рисунок 5. СПЭМ изображение (а) и соответствующее распределение частиц серебра по размерам (б), ПЭМ изображение (в) Ag/SBA-15 катализатора

На рисунке 6 представлены микрофотографии Ag-CeO₂/SBA-15(cit) катализатора. Частицы серебра и оксида церия имеют размер менее 5 нм и плохо различимы на микрофотографиях. Однако из карт распределения оксида церия и серебра (анализ EDX) видно, что CeO₂ однородно распределен по образцу. В отличие от распределения частиц оксида церия, серебро распределяется неоднородно: часть серебра локализуется в виде мелких частиц по всему образцу, в то время как отдельные относительно большие частицы серебра так же наблюдаются на внешней поверхности SBA-15.

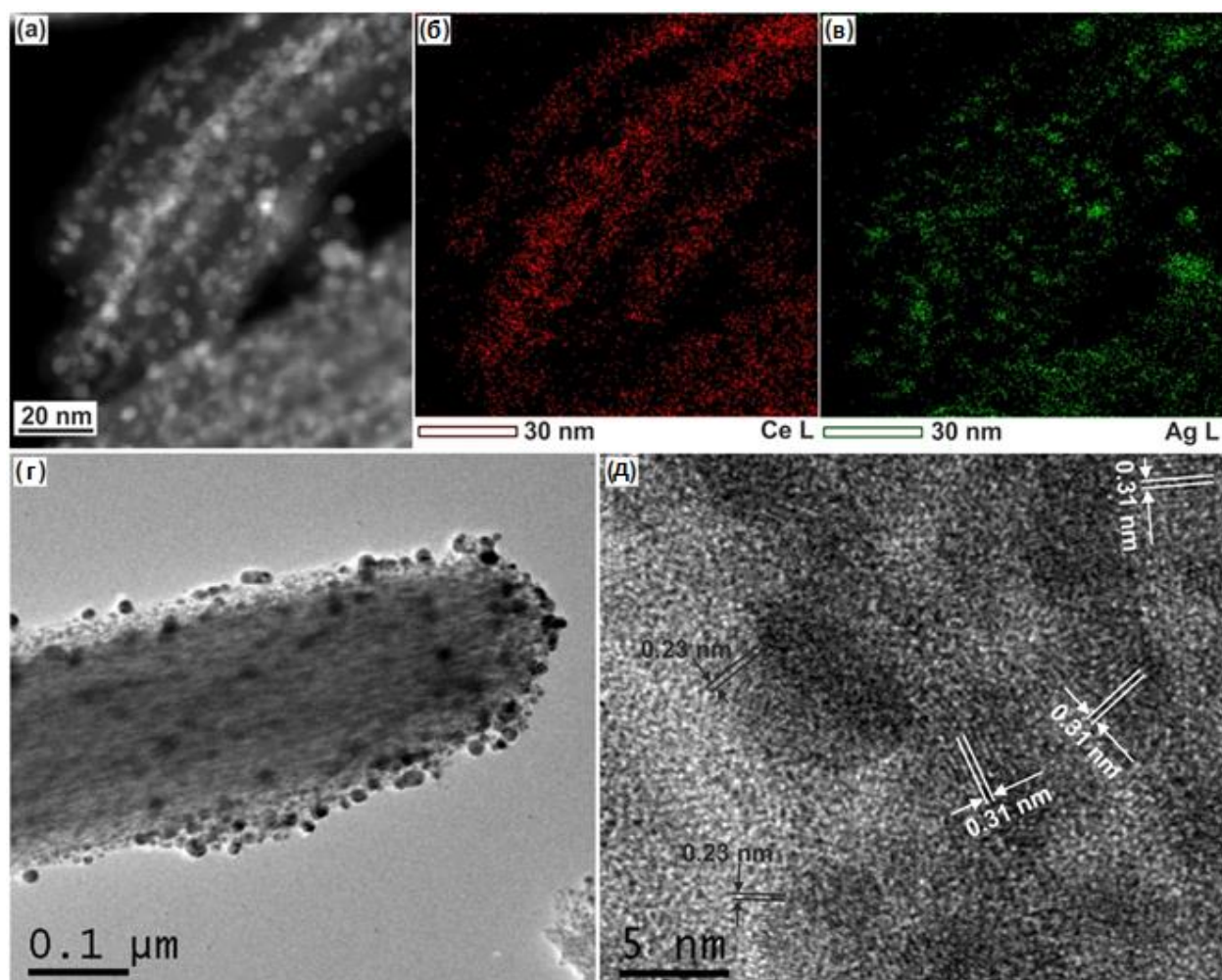


Рисунок 6 – СПЭМ изображение (а) и распределение Ce (б) и Ag (в) согласно данным EDX анализа, ПЭМ (г) и ПЭМ ВР (е) изображения Ag-CeO₂/SBA-15(cit) катализатора

На рисунке 7 представлены профили ТПВ-H₂ для исследуемых катализаторов. Катализаторы характеризуются наличием двух пиков поглощения водорода в области 0-200 °С, что характерно для восстановления окисленных кластеров серебра. Количество потребляемого водорода для катализатора Ag/SBA-15 составляет 340 мкмоль/г (Таблица 2), что соответствует ~ 73% серебра в ионном состоянии (в расчёте по реакции $\text{Ag}^+ + 1/2\text{H}_2 = \text{Ag} + \text{H}^+$).

Образцы Ag-CeO₂/SBA-15 характеризуются увеличенной площадью пика при 100-120 °С (по сравнению с образцом Ag/SBA-15) и отсутствием пика восстановления поверхности частиц оксида церия при 350-500 °С, что подтверждает наличие взаимодействия Ag-CeO₂. Наибольшая интенсивность пика при 100 °С наблюдается для образца Ag-CeO₂/SBA-15(cit), кроме того количество водорода, потребляемого для этого образца, выше (603 мкмоль/г), чем для других катализаторов (340 и 362 мкмоль/г для Ag/SBA-15 и Ag-CeO₂/SBA-15 соответственно).

Таким образом, было показано, что серебро стабилизируется в катализаторах, как в металлическом, так и в ионном состояниях. Взаимодействие серебра и оксида церия наблюдается для катализаторов Ag-CeO₂/SBA-15. Более того, для образца, приготовленного с использованием лимонной кислоты, это взаимодействие более выражено, что может быть связано с более однородным распределением оксида церия на поверхности носителя. Это взаимодействие влияет на окислительно-восстановительные свойства катализатора и, соответственно, на его каталитическую активность.

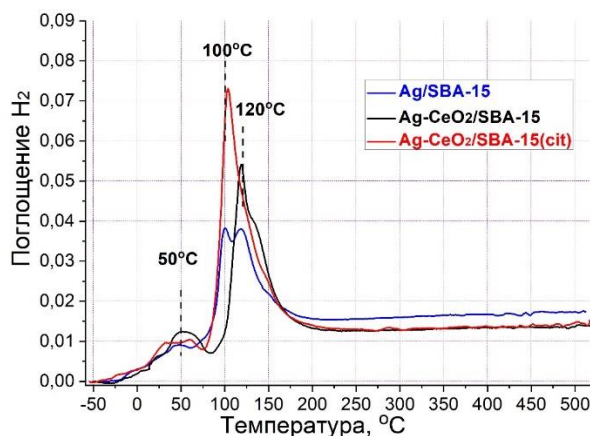


Рисунок 7 – Профили ТПВ-Н₂ для исследуемых катализаторов

На рис. 8а приведена температурная зависимость конверсии СО на исследованных катализаторах. Было показано, что полная конверсия СО достигается при температурах ниже 80 °С. Активность CeO₂-содержащих катализаторов при 25-60 °С выше, чем у катализаторов Ag/SBA-15, что может быть результатом взаимодействия Ag-CeO₂. Наличие взаимодействия Ag-CeO₂ приводит к одновременной активации активных окислительных центров серебра и CeO₂, что приводит к росту активности.

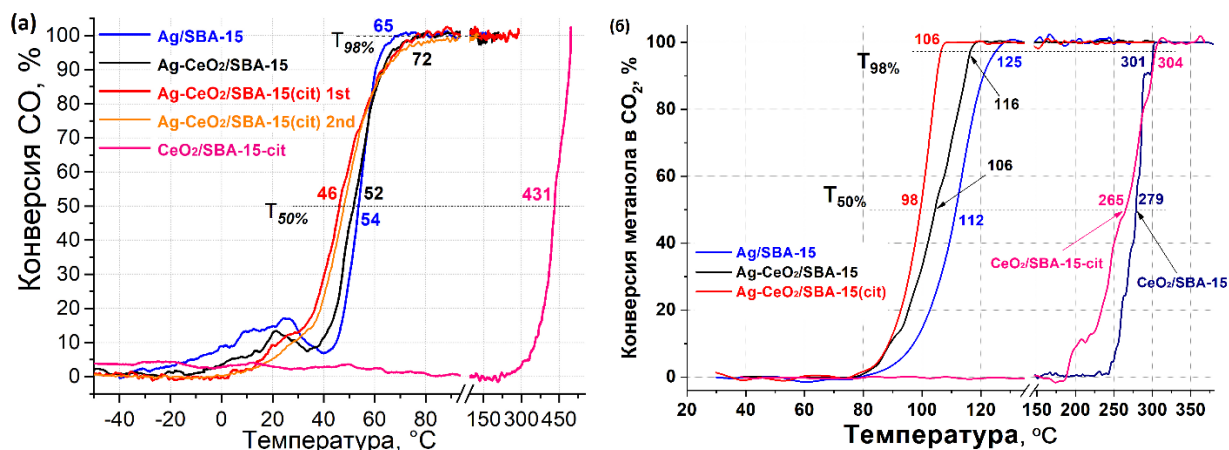


Рисунок 8 – Каталитические свойства приготовленных катализаторов в реакции низкотемпературного окисления СО (а) и в реакции окисления метанола (б)

Активность катализатора Ag-CeO₂/SBA-15(cit) выше, чем активность катализатора, приготовленного без добавления лимонной кислоты. Это связано с меньшим размером частиц оксида церия и улучшенным межфазным взаимодействием Ag-CeO₂, что показано методом ТПВ-Н₂.

Для исследования стабильности этого катализатора его охлаждали до комнатной температуры, а затем повторяли каталитический эксперимент. Видно, что вторая кривая конверсии CO близка к первой, что указывает на высокую стабильность катализатора в условиях каталитического процесса.

На рис. 8б показана температурная зависимость превращения метанола в CO₂ (масс-спектрометрический сигнал $m/z = 44$) на приготовленных катализаторах. Было показано, что Ag-содержащие катализаторы активны в окислении метанола при температурах выше 80 °C, 100% конверсия достигается при температуре ниже 130 °C. Для CeO₂-содержащих катализаторов температура 50% превращения ниже, чем для Ag-CeO₂/SBA-15 и Ag-CeO₂/SBA-15(cit), наблюдаемый рост каталитической активности является результатом взаимодействия активных центров серебра и оксида церия благодаря межфазному взаимодействию Ag-CeO₂. Активность катализатора Ag-CeO₂/SBA-15(cit) является самой высокой из-за меньшего размера частиц оксида церия и улучшенного межфазного взаимодействия Ag-CeO₂, которое проявляется в ТПВ-H₂.

В пятой главе рассмотрены особенности взаимодействия толуола с поверхностью Ag- и CeO₂-содержащих катализаторов.

Для исследования особенностей взаимодействия толуола с поверхностью катализаторов использовались методы температурно-программированной десорбции и температурно-программированной реакции толуола (рис. 9). Было показано, что на поверхности катализаторов на основе SBA-15 можно выделить несколько типов центров адсорбции и конверсии толуола. Первый тип — это слабосвязанный молекулярный толуол, который десорбируется как в инертной, так и в окислительной атмосфере (пик 130 °C рис. 9а и 100 °C рис. 9б). Такой же тип адсорбированного молекулярного толуола наблюдается для катализатора Ag-CeO₂/SBA-15(cit), но со значительно увеличенной энергией связывания и превращением в CO и CO₂ при нагревании. Для Ag-, CeO₂ - и Ag-CeO₂-содержащих катализаторов наблюдается несколько типов сильно связанного толуола, что можно объяснить диссоциативной адсорбцией толуола на частицах Ag и CeO₂, а также межфазной границе Ag-CeO₂ (рис. 9). Нагревание этих прочно связанных форм толуола приводит только к полному окислению, сопровождающемуся выделением CO₂.

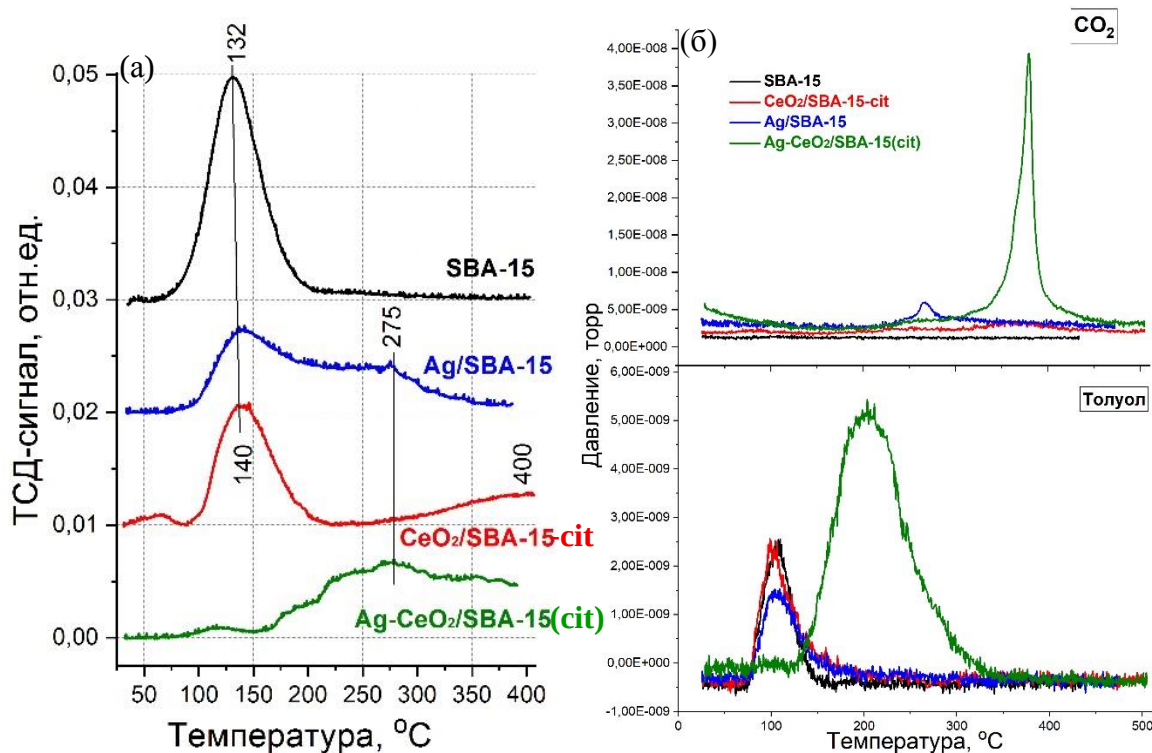


Рисунок 9 – Профили ТПД толуола для исследуемых образцов (а) и данные ТПР (б)

На рисунке 10 показано, что все катализаторы активны при температуре выше 150 °С. Окисление толуола на $\text{CeO}_2/\text{SBA-15-cit}$ происходит при температуре выше 230 °С, а 50%-ная конверсия достигается при температуре 319 °С. В случае Ag-содержащих катализаторов 100% -ная конверсия достигается при температуре ниже 280 °С.

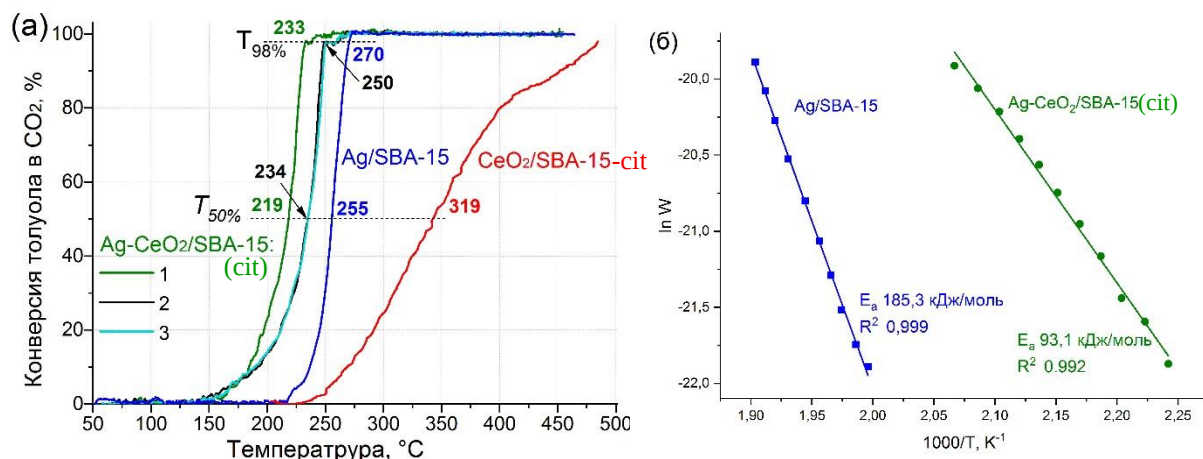


Рисунок 10 – Каталитические свойства синтезированных катализаторов в реакции окисления толуола (а) и аррениусовский график окисления толуола (б)

Катализатор $\text{Ag-CeO}_2/\text{SBA-15(cit)}$ показал более высокую активность, чем $\text{CeO}_2/\text{SBA-15-cit}$ и Ag/SBA-15 катализаторы. Окисление толуола на этом катализаторе начинается при ~ 150 °С, что на 65 °С ниже, чем для катализатора Ag/SBA-15 . Значительные изменения каталитических свойств $\text{Ag-CeO}_2/\text{SBA-15(cit)}$ по сравнению с Ag/SBA-15 связаны с взаимодействием частиц серебра и оксида церия, что приводит к

появлению нового хемосорбционного состояния толуола на поверхности катализатора Ag-CeO₂/SBA-15(cit), о чем свидетельствует пик десорбции толуола при 150-300 °C (рис. 9).

Для этого образца также была измерена стабильность. Катализатор охлаждали до комнатной температуры, а затем каталитический эксперимент повторяли (прогоны 2 и 3). Как видно из рисунка, при повторении эксперимента активность катализатора несколько снижается, однако в третьем эксперименте катализатор показал ту же активность, что и во втором, что указывает на его относительную стабильность в течение нескольких каталитических циклов.

На рисунке 10б представлены данные по измерению величины энергии активации реакции окисления толуола. Как видно из представленных данных, энергия активации при использовании Ag-CeO₂/SBA-15(cit) катализатора в 2 раза ниже, чем для Ag/SBA-15. Это связано с взаимодействием Ag-CeO₂.

Таким образом, было показано увеличение количества адсорбированного толуола на Ag-CeO₂/SBA-15 катализаторе по сравнению с Ag/SBA-15 катализатором. Это связано с наличием межфазного взаимодействия Ag-CeO₂, обеспечивающего образование химически связанного толуола на поверхности катализатора. Хемосорбция толуола приводит к увеличению каталитической активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по результатам проделанных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Выявлено влияние условий нанесения серебра и CeO₂ на их распределение в пористой структуре и на внешней поверхности SBA-15, на каталитические свойства полученных Ag-содержащих катализаторов в реакции окисления CO и глубокого окисления летучих органических соединений на примере окисления метанола и толуола. Показано, что одним из ключевых факторов формирования высокодисперсных частиц серебра и оксида церия является особая пористая структура SBA-15, представляющая собой упорядоченную систему открытых цилиндрических пор диаметром 6-8 нм и выступающая в качестве нанореакторов. Высокодисперсное состояние нанесённых частиц серебра и оксида церия (частицы размером менее 5 нм) обеспечивает высокую активность катализаторов в окислении CO и летучих органических соединений.

2. Выявлено влияние условий синтеза на распределение частиц оксида церия на поверхности SBA-15. Показано, что использование лимонной кислоты в качестве стабилизирующей добавки для ионов Ce³⁺ в пропиточном растворе позволяет получить частицы оксида церия размером менее 3 нм, равномерно распределенные в пористом пространстве SBA-15. Это обеспечивается за счёт образования в пропиточном растворе комплекса ионов церия с лимонной кислотой с последующим более равномерным

распределением этих комплексов вдоль поверхности SBA-15. При нанесении оксида церия без добавки лимонной кислоты наблюдается формирование агломератов оксида церия, состоящих из кристаллитов размером ~6 нм.

3. Показано влияние особой пористой структуры SBA-15 на распределение серебра на его поверхности. Обнаружено два типа частиц серебра в структуре SBA-15: размером 0,5-3 нм, локализованных преимущественно внутри пор SBA-15, и более крупных частиц (4-8 нм), находящихся на внешней поверхности SBA-15.

4. Выявлено наличие взаимодействия между частицами серебра и оксида церия в структуре SBA-15, выраженное в совместном участии окисленных центров на поверхности серебра и поверхности частиц оксида церия в реакции температурно-программированного восстановления водорода. Для катализатора Ag-CeO₂/SBA-15(cit), синтезированного с использованием добавки лимонной кислоты, это взаимодействие более выраженное, что определяется более высокой дисперсностью частиц оксида церия и большим количеством контактов между частицами серебра и оксида церия. Показано, что этот катализатор характеризуется более высокой активностью в реакциях окисления СО, метанола и толуола, что указывает на положительное влияние взаимодействия Ag-CeO₂ на каталитические свойства в окислительных реакциях за счёт, как показано методом ТПВ, совместного участия окислительных центров на поверхности серебра и оксида церия в окислительном процессе.

5. Показано нескольких типов адсорбции толуола на поверхности SBA-15 и катализаторов на его основе. Образование физадсорбированного толуола (пики десорбции молекулярного толуола на ТПД профилях в области 50-150 °С) наблюдается на поверхности SBA-15, в то время как образование хемосорбированного толуола происходит на поверхности частиц Ag и CeO₂ (пики десорбции толуола в области выше 150 °С). Для катализатора Ag-CeO₂/SBA-15(cit) наблюдаются только хемосорбированные состояния толуола на поверхности, что может объяснять увеличение активности этого катализатора по сравнению с образцами Ag/SBA-15 и CeO₂/SBA-15, для которых на поверхности наблюдается и физически и химически адсорбированный толуол. Высокая сорбционная ёмкость и каталитическая активность в реакции окисления метанола и толуола синтезированных материалов на основе SBA-15 позволяет использовать их в сорбционно-каталитическом подходе нейтрализации летучих органических соединений.

Дальнейшие исследования могут быть посвящены влиянию метода синтеза (сопропитка, восстановительная пропитка и т.д.) на сорбционно-каталитические свойства Ag-CeO₂/SBA-15(cit) системы, а также исследованию характера взаимодействия данной системы с другими ЛОС, например, изопропиловый спирт, ацетон, бензол и т.д.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. Grabchenko M. V. Ag/CeO₂ Composites for Catalytic Abatement of CO, Soot and VOCs [Electronic resource] / M. V. Grabchenko, **N. N. Mikheeva**, G. V. Mamontov, M. A. Salaev, L. F. Liotta, O. V. Vodyankina // Catalysts. – 2018. – Vol. 8, № 7. – Article number 285. – 36 p. – DOI: 10.3390/catal8070285. – URL: <https://www.mdpi.com/2073-4344/8/7/285> (access date: 26.10.2021). – 2,25 / 0,37 а.л. (*Web of Science*).

2. **Mikheeva N. N.** Synthesis of ceria nanoparticles in pores of SBA-15: Pore size effect and influence of citric acid addition / N. N. Mikheeva, V. I. Zaikovskii, G. V. Mamontov // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – Vol. 277. – P. 10–16. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.10.013. – 0,66 / 0,22 а.л. (*Web of Science*).

3. **Mikheeva N. N.** The effect of Ag and CeO₂ distribution on SBA-15 surface on the activity of Ag–CeO₂/SBA-15 catalysts in CO and methanol oxidation / N. N. Mikheeva, V. I. Zaikovskii, G. V. Mamontov // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2019. – Vol. 92, №. 2. – P. 398–407. – DOI: 10.1007/s10971-019-05031-1. – 0,78 / 0,24 а.л. (*Web of Science*).

4. **Mikheeva N. N.** Toluene abatement on Ag-CeO₂/SBA-15 catalysts: synergistic effect of silver and ceria [Electronic resource] / N. N. Mikheeva, V. I. Zaikovskii, Y. V. Larichev, G. V. Mamontov // Materials Today Chemistry. – 2021. – Vol. 21. – Article number 100530. – 9 p. – DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100530. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468519421001105> (access date: 26.10.2021). – 0,88 / 0,24 а.л. (*Web of Science*).

5. Taratayko A. Ag–CeO₂/SBA-15 composite prepared from Pluronic P123@ SBA-15 hybrid as catalyst for room-temperature reduction of 4-nitrophenol / A. Taratayko, Y. Larichev, V. Zaikovskii, **N. Mikheeva**, G. Mamontov // Catalysis Today. – 2021. – Vol. 375. – P. 576–584. – DOI: 10.1016/j.cattod.2020.05.001. – 1,2 / 0,2 а.л. (*Web of Science*).

Публикации в прочих научных изданиях:

6. Gorbunova A. Small silver nanoparticles in pores of MCM-41 and SBA-15 and their catalytic properties in VOCs oxidation / A. Gorbunova, **N. Litvyakova (Mikheeva)**, E. Vishegorodtseva, V. Zaikovskii, G. Mamontov // Sol-Gel 2017 : book of abstracts of 19th International Conference. Liège, Belgium, September 03–08, 2017. – Liege, 2017. – P. 303. – 0,09 / 0,02 а.л.

7. **Litvyakova (Mikheeva) N. N.** VAg-CeO₂ supported on SBA: Structural characteristics and activity in VOCs oxidation [Electronic resource] / N. N. Litvyakova (Mikheeva), V. I. Zaikovskii, G. V. Mamontov // Europacat 2017 : abstract book of 13th European Congress on Catalysis. Florence, Italy, August 27–31, 2017. – Florence, 2017. – P. 250. – URL: <http://www.europacat2017.eu/index.html> (access date: 26.10.2021). – 0,09 / 0,03 а.л.

8. **Литвякова (Михеева) Н. Н.** Ag-CeO₂/SBA катализаторы окисления VOCs / Н. Н. Литвякова (Михеева), М. В. Садливская, В. И. Зайковский, Г. В. Мамонтов // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» : сборник тезисов. Нижний Новгород, 22–26 мая 2017 г. – Нижний Новгород, 2017. – С. 192–193. – 0,12 / 0,03 а.л.

9. Садливская М. В. Синтез core-shell Ag-CeO₂ катализаторов для окисления сажи и летучих органических соединений / М. В. Садливская, **Н. Н. Литвякова (Михеева)**, В. И. Зайковский, Г. В. Мамонтов // «РОСКАТАЛИЗ» : сборник тезисов III Российского конгресса по катализу. Нижний Новгород, 22–26 мая 2017 г. – Нижний Новгород, 2017. – С. 460–461. – 0,12 / 0,03 а.л.

10. **Mikheeva N. N.** Design of Ag-CeO₂/SBA-15 catalysts for volatile organic compounds oxidation / N. N. Mikheeva, M. V. Sadlivskaya, V. I. Zaikovskii, G. V. Mamontov // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level : abstracts 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists. Moscow, Russia, May 20–23, 2018. – Novosibirsk, 2018. – P. 232–233. – 0,12 / 0,03 а.л.

11. **Mikheeva N. N.** Synthesis of small CeO₂ nanoparticles in pores of SBA-15: pore size effect and effect of citric acid / N. N. Mikheeva, M. V. Sadlivskaya, V. I. Zaikovskii, G. V. Mamontov // PREPA12: 12th International symposium scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts : book of abstracts. Louvain-la-Neuve, Belgium, July 08–12, 2018. – Louvain-la-Neuve, 2018. – P. 240–241. – 0,12 / 0,03 а.л.

12. **Михеева Н. Н.** Разработка Ag-содержащих катализаторов окисления летучих органических соединений на основе SBA-15 / Н. Н. Михеева, М. В. Садливская, В. И. Зайковский, Г. В. Мамонтов // Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» – «Золь-гель 2018 : тезисы докладов Пятой Международной конференции стран СНГ. Санкт-Петербург, 27–31 августа 2018 г. – Санкт-Петербург, 2018. – С. 91–92. – 0,14 / 0,04 а.л.

13. Мамонтов Г. В. Новые каталитические материалы на основе композиции Ag/SiO₂ для очистки окружающей среды и синтеза ценных органических соединений / Г. В. Мамонтов, М. В. Грабченко, В. В. Дутов, А. С. Горбунова, **Н. Н. Михеева**, Т. С. Харламова, М. А. Салаев, В. И. Зайковский, О. В. Магаев, О. В. Водянкина // Золь-

гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» – «Золь-гель 2018 : тезисы докладов Пятой Международной конференции стран СНГ. Санкт-Петербург, 27–31 августа 2018 г. – Санкт-Петербург, 2018. – С. 80–82. – 0,18 / 0,01 а.л.

14. **Mikheeva N. N.** An influence of SiOH/Ag ratio on the catalytic activity of Ag/SBA-15 in low-temperature CO oxidation / N. N. Mikheeva, G. V. Mamontov // Catalysis: from science to industry : proceedings of V International scientific school-conference for young scientists. Tomsk, Russia, September 25–29, 2018. – Tomsk, 2018. – P. 100. – 0,09 / 0,03 а.л.

15. Sadlivskaya M. V. Design of Ag-CeO₂ catalysts with strong metal-support interaction for selective reduction of nitroarenes into corresponding amines / M. V. Sadlivskaya, **N. N. Mikheeva**, G. V. Mamontov // Catalysis: from science to industry : proceedings of V International scientific school-conference for young scientists. Tomsk, Russia, September 25–29, 2018. – Tomsk, 2018. – P. 116. – 0,09 / 0,03 а.л.

16. **Mikheeva N. N.** Design of Ag-CeO₂/SBA-15 Catalysts for Deep Oxidation of Toluene / N. N. Mikheeva, V. I. Zaikovskii, G. V. Mamontov // XI International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR–XI) : Abstracts. Sochi, Russia, October 07–11, 2019. – Novosibirsk, 2019. – P. 336–337. – 0,11 / 0,03 а.л.

17. Chernykh M. V. Ag-CeO₂ catalysts for toluene oxidation and 4-nitrophenol reduction / M. V. Chernykh, **N. N. Mikheeva**, G. V. Mamontov // Catalysis: from science to industry : proceedings of VI International scientific school-conference for young scientists. Tomsk, Russia, October 06–10, 2020. – Tomsk, 2020. – P. 62. – 0,09 / 0,03 а.л.

18. **Mikheeva N. N.** Combined Sorption and Catalytic Remove o/ M. V. Chernykh, **N. N. Mikheeva**, G. V. Mamontov // f Volatile Organic Compounds over Ag-CeO₂/SBA-15 composites / N. N. Mikheeva, V. I. Zaikovskii, G. V. Mamontov // Catalysis: from science to industry : proceedings of VI International scientific school-conference for young scientists. Tomsk, Russia, October 06–10, 2020. – Tomsk, 2020. – P. 56. – 0,09 / 0,03 а.л.

19. **Михеева Н. Н.** Разработка Ag-CeO₂/SBA-15 сорбентов-катализаторов для нейтрализации летучих органических соединений / Н. Н. Михеева, В. И. Зайковский, Г. В. Мамонтов // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии : сборник тезисов докладов VI Всероссийской научной молодежной школы-конференции. Омск, 18–20 мая 2020 г. – Новосибирск, 2020. – С. 93–94. – 0,11 / 0,03 а.л.

20. Черных М. В. Дизайн Ag-CeO₂ катализаторов для окислительных и восстановительных процессов / М. В. Черных, **Н. Н. Михеева**, Г. В. Мамонтов // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии : сборник тезисов докладов VI

Всероссийской научной молодежной школы-конференции. Омск, 18–20 мая 2020 г. – Новосибирск, 2020. – С. 215–216. – 0,11 / 0,03 а.л.

21. Chernykh M. V. Designing Ag/CeO₂ sorbent-catalysts for toluene removal / M. V. Chernykh, **N. N. Mikheeva**, G. V. Mamontov // Catalyst design: from molecular to industrial level : abstract 6th International school-conference on catalysis for young scientists. Novosibirsk, Russia, May 16–19, 2021. – Novosibirsk, 2021. – P. 257–258. – 0,11 / 0,03 а.л.

22. **Михеева Н. Н.** Ag-CeO₂/SBA-15 системы в качестве сорбентов-катализаторов для удаления летучих органических соединений из воздуха / Н. Н. Михеева, В. И. Зайковский, Г. В. Мамонтов // «РОСКАТАЛИЗ» : сборник тезисов докладов IV Российского конгресса по катализу. Казань, 20–25 сентября 2021 г. – Казань, 2021. – С. 494–495. – 0,11 / 0,03 а.л.

23. Черных М. В. Катализаторы на основе CeO₂ для сорбционно-каталитического окисления толуола / М. В. Черных, **Н. Н. Михеева**, В. И. Зайковский, Г. В. Мамонтов // «РОСКАТАЛИЗ» : сборник тезисов докладов IV Российского конгресса по катализу. Казань, 20–25 сентября 2021 г. – Казань, 2021. – С. 548–549. – 0,11 / 0,02 а.л.

¹ Luo Y. Inverse CeO₂ Fe₂O₃ catalyst for superior low-temperature CO conversion efficiency / Y. Luo, R. Chen, W. Peng, G. Tang, X. Gao // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 416. – P. 911-917.

² Mullins D. R. The surface chemistry of cerium oxide / D. R. Mullins // Surface Science Reports. – 2015. – Vol. 70, №. 1. – P. 42-85

³ Mergler Y. J. et al. CO oxidation over promoted Pt catalysts/ Y. J. Mergler, A. Van Aalst, J. Van Delft, B. E. Nieuwenhuys //Applied Catalysis B: Environmental. –1996. – Vol. 10, №. 4. – P. 245-261.

⁴ Miah A. T. Superior activity of Au/CeO₂/SiO₂ catalyst for CO oxidation reaction / A. T. Miah, B. Malakar, P. Saikia //Bull. Catal. Soc. India. – 2015. – Vol. 13. – P. 1-11.

Издание подготовлено в авторской редакции.
Отпечатано на участке цифровой печати
Издательства Томского государственного университета
Заказ № 7368 от «26» ноября 2021 г. Тираж 100 экз.
г. Томск, Московский тр.8, тел. 53-15-28