

На правах рукописи



КОЛОБОВА ЕКАТЕРИНА НИКОЛАЕВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ЗОЛОТЫХ И СЕРЕБРЯНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И  
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1-ОКТАНОЛА**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2016

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии Института природных ресурсов в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

**Научный руководитель:** **Пестряков Алексей Николаевич**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГАОУВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

**Официальные оппоненты:**  
**Михаленко Ирина Ивановна**,  
доктор химических наук, профессор,  
ФГАОУВО «Российский университет дружбы народов»

**Васильков Александр Юрьевич**,  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией технологии  
ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» РАН

**Ведущая организация:** ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова»  
Сибирского отделения РАН

Защита состоится 21 октября 2016 года в 15 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета Д.501.001.90 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru/>.

Автореферат разослан « » июля 2016 года

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д.501.001.90,  
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Подходы и требования процессов «зеленой химии» имеют огромный потенциал не только для более рационального использования природных ресурсов, но и для развития новых методов получения ценных химических продуктов. Катализаторы на основе серебра и золота являются весьма перспективными в процессах нейтрализации веществ, загрязняющих окружающую среду, и синтеза высокоценных химических веществ на основе конверсии продуктов переработки биомассы.

Активность катализаторов на основе наночастиц золота уникальна - они позволяют работать при температуре окружающей среды, что имеет огромное значение для ряда промышленно и экологически важных процессов. Однако золотые катализаторы имеют ряд проблем, которые пока еще не решены. Во-первых, высокой активностью обладают только наночастицы золота размером менее 5 нм, а по некоторым данным (в том числе и авторов работы) наиболее активны кластеры золота размером менее 2 нм. Другой нерешенной проблемой золотых катализаторов является их быстрая дезактивация, как при работе, так и в процессе хранения. Решение данных проблем явилось бы большим вкладом в развитие теории и практики разработки активных катализаторов на основе золота.

Каталитические системы на основе серебра, хоть и уступают по активности нанесенному золоту в ряде процессов, но они намного стабильнее и дешевле золотосодержащих систем. Системы на основе серебра являются превосходными катализаторами многих реакций высокотемпературного газофазного каталитического окисления. Однако очень мало работ, посвященных жидкофазному окислению органических веществ, а также низкотемпературному газофазному окислению на серебряных катализаторах.

Важнейшими параметрами формирования активной поверхности Ag и Au катализаторов являются условия их синтеза, природа носителя, характер взаимодействия металл-носитель, атмосфера предварительной обработки и ряд других факторов. В литературе на данный момент нет единого мнения по поводу характера влияния этих факторов на формирование активных центров. Проблема идентификации природы активного центра является одним из ключевых аспектов гетерогенного катализа. Кроме того, практически нет работ, в которых в сопоставимых условиях сравнивались бы между собой структурные, электронные и каталитические свойства серебро- и золотосодержащих систем. Вышеизложенное позволяет считать тему работы актуальной, представляющей научный и практический интерес в области гетерогенного катализа на металлах.

**Целью данной работы** является исследование природы активных центров серебро- и золотосодержащих катализаторов в процессах низкотемпературного окисления монооксида углерода и жидкофазного окисления н-октанола, выявление закономерностей их формирования и стабилизации.

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

1. Синтезировать каталитические системы на основе серебра и золота, нанесенные на цеолит, а также на немодифицированный и модифицированный оксид титана.
2. Исследовать особенности формирования и стабилизации различных состояний серебра и золота на поверхности носителей (ионы, заряженные кластеры, нейтральные наночастицы) и влияние на них различных факторов, таких как природа носителя и модификатора, условия предварительных обработок.
3. Изучить каталитические свойства полученных систем в реакциях низкотемпературного окисления СО и жидкофазного окисления 1-октанола. Выявить взаимосвязь между каталитической активностью и электронным состоянием металлов.
4. Путем сопоставления результатов физико-химических и каталитических исследований изучаемых систем определить природу активных центров серебра и золота в данных процессах. Разработать способы стабилизации активных состояний серебра и золота на поверхности носителей.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые проведено комплексное сравнительное исследование электронного состояния серебра и золота в системах  $Ag/ZSM-5$  и  $Ag(Au)/M_xO_y/TiO_2$ . Изучена динамика изменения электронных свойств серебра и золота в зависимости от природы носителя и модифицирующей добавки, условий предварительных обработок.
2. Впервые подробно изучены природа и механизм промотирующего действия добавок ряда переходных металлов и условий предобработок на структурные, электронные и каталитические свойства серебра и золота в данных системах. Установлено, что влияние природы носителя, модификатора и атмосферы предобработки, прежде всего, связано с влиянием данных факторов на электронное состояние нанесенных металлов.
3. Установлено, что факторы, преимущественно стабилизирующие одновалентные ионы серебра и золота, улучшают каталитические характеристики исследуемых систем. В случае систем  $Ag/M_xO_y/TiO_2$  - это модифицирующие добавки оксидов железа и церия; для системы  $Ag/ZSM-5$  - наименьшая концентрация протонных кислот-

ных центров на поверхности цеолита (высокий силикатный модуль 80) и последовательная окислительно-восстановительная предобработка. Для золотосодержащих систем промотирующее действие оказывают модифицирующие добавки оксида лантана и восстановительная предобработка образцов.

4. Разработаны и испытаны эффективные каталитические системы Ag/ZSM-5 и Ag(Au)/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> в реакциях низкотемпературного окисления монооксида углерода и жидкофазного окисления 1-октанола. Впервые показана перспективность использования Ag(Au)/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> систем в качестве катализаторов процесса жидкофазного окисления 1-октанола. Показана высокая активность и стабильность катализаторов Ag/ZSM-5 и Au/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> в процессе низкотемпературного окисления CO.
5. На основе сопоставления результатов физико-химических и каталитических исследований Ag/ZSM-5 и Ag(Au)/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> систем была предложена и доказана катионная природа активных центров. Установлено, что как в процессе низкотемпературного окисления CO, так и жидкофазного окисления 1-октанола в качестве активных центров серебро- и золотосодержащих катализаторов выступают одновалентные ионы M<sup>+</sup> (заряженные кластеры M<sub>n</sub><sup>δ+</sup>). Показано, что, несмотря на сходную природу активных состояний серебра и золота, механизм их формирования и стабилизации различен. Подобраны условия, стабилизирующие активные состояния металлов на поверхности носителей.

### **Практическая значимость**

1. Разработаны новые эффективные каталитические системы на основе Au/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> и Ag/ZSM-5 для процесса низкотемпературного окисления CO. Данный процесс имеет большое промышленное и экологическое значение.
2. Разработаны новые перспективные каталитические системы на основе Ag(Au)/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> для процессов жидкофазного окисления спиртов. Данные процессы и катализаторы для них привлекают большое внимание в связи с высокой актуальностью вопросов, связанных с переработкой продуктов конверсии биомассы.
3. Полученные данные о природе активных центров серебра и золота в окислительных процессах, об условиях их формирования и стабилизации позволят разрабатывать высокоэффективные каталитические системы с заданными свойствами для различных процессов органического синтеза.

### Положения, выносимые на защиту:

1. Активными центрами серебро- и золотосодержащих катализаторов, как в процессе низкотемпературного окисления CO, так и жидкофазного селективно окисления 1-октанола, являются одновалентные ионы  $Ag^+$  и  $Au^+$  (заряженные кластеры  $M_n^{\delta+}$ ).
2. Несмотря на сходную природу активных центров серебро- и золотосодержащих катализаторов, различны механизмы их формирования и влияние на них различных факторов, таких как природа носителя, модифицирующей добавки и условий предварительных обработок.
3. Влияние природы носителя, модифицирующей добавки и атмосферы предварительной обработки связано, главным образом, с воздействием данных факторов на электронное состояние данных металлов.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии защиты окружающей среды», (Новочебоксарск, 2013); XV – XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке», (Томск, 2014, 2015); SECAT'15 «Catalisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores», (Barcelona, 2015); CIS6 – AIZ&GIC 2015 conference «6th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis», (Amantea, Italy, 2015); 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII «Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources», (Kazan, Russia, 2015).

Работа поддержана грантом ФЦП «КадрЫ» № 14.В37.21.0058 «Разработка биологически и каталитически активных систем на основе наночастиц серебра и золота», 2012–2013 гг., и грантом государственного задания «Наука» № 4.1187.2014/К "Синтез и изучение высокоэффективных катализаторов жидкофазного окисления на основе наночастиц золота и серебра", 2014–2016 гг.

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 10 работах, в том числе в 3 статьях в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК и библиографических баз Web of Science и Scopus, и 7 тезисах докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

**Личный вклад автора** заключается в поиске, анализе и обобщении литературных данных, выборе методик и проведении синтеза всех исследуемых каталитических систем, исследовании каталитической активности образцов в процессах низкотемператур-

ного окисления СО и жидкофазного окисления 1-октанола, участие в постановке цели и задач, интерпретации результатов физико-химических и каталитических исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка используемой литературы. Объем диссертации составляет 142 страницы, включая 28 рисунков, 12 таблиц и библиографии из 331 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена литературному обзору, в котором рассмотрены существующие на данный момент каталитические системы на основе серебра и золота для процессов низкотемпературного окисления монооксида углерода и жидкофазного окисления спиртов, в том числе 1-октанола. Освещены вопросы, связанные с влиянием ряда факторов (в основном – природа носителя, модифицирующей добавки и атмосферы предварительной обработки) на структурные, электронные и каталитические свойства серебро- и золотосодержащих систем. Показано, что, несмотря на обширную информацию, представленную в литературе о природе действия носителя, модифицирующих добавок, предобработок и природе активного центра серебра и золота, данные вопросы, по-прежнему, остаются предметом многочисленных дискуссий. Выявлен круг вопросов, касающихся особенностей технологии процессов жидкофазного окисления спиртов, в частности, 1-октанола (выбор условий проведения процесса (температура, давление, перемешивание), выбор растворителя, окислителя, количества катализатора и т.д.).

На основании проведенного анализа литературных данных, сформулированы цель и задачи исследования.

**Во второй главе** представлена методическая часть работы. Подробно описаны методики синтеза каталитических систем  $\text{Ag/ZSM-5}$  и  $\text{Ag(Au)/M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ .

Для приготовления  $\text{Ag(Au)/M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$  образцов в качестве носителя был использован оксид титана Degussa P25. В качестве модификаторов ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ) использовали оксиды церия, лантана и железа. Модифицирование проводили путем пропитки оксида титана водными растворами нитратов модификаторов (Aldrich). Молярное соотношение  $\text{Ti/M} = 40$ . После пропитки образцы сушили при комнатной температуре в течение 48 ч, затем

при 110 °С в течение 4 ч с последующим прокаливанием при 550 °С в течение 4 ч. Образцы AuTiO<sub>2</sub> и Au/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> готовили из водного раствора HAuCl<sub>4</sub>×3H<sub>2</sub>O (Aldrich) методом контролируемого осаждения с мочевиной в отсутствие света при T = 80 °С в течение 16 ч. Номинальное содержание золота 4 мас.% (0,56 ат.%), фактическое – 3,5-4,2 мас.%. Серебряные катализаторы готовили из водных растворов AgNO<sub>3</sub> (Aldrich). Номинальное содержание серебра 2,2 мас.% (0,56 ат.%), фактическое – 1,8-2,1 мас.%. Образцы AgTiO<sub>2</sub> и Ag/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> готовили методом контролируемого осаждения с NaOH в отсутствие света при T = 80 °С в течение 2 ч.

Для приготовления катализаторов Ag/ZSM-5 использовали метод пропитки по влажности из раствора AgNO<sub>3</sub>. В качестве носителя использовали цеолит типа ZSM-5 (Zeolyst, США) с различным соотношением Si/Al (30, 50 и 80). Номинальное/фактическое содержание серебра составило 1/0,9; 3/2,2; 5/3,2 или 7/4,7 мас.%.

Структурные и электронные свойства исследуемых катализаторов изучали с помощью набора современных физико-химических методов: адсорбция-десорбция N<sub>2</sub>; сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; рентгенофазовый анализ (РФА); спектроскопия диффузного отражения в УФ-видимой области спектра; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС); температурно-программированное окисление и восстановление (ТПО и ТПВ H<sub>2</sub>); инфракрасная спектроскопия адсорбированного СО; температурно-программированная десорбция аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>).

Исследование каталитических свойств образцов в реакции окисления СО проводили при атмосферном давлении в реакционной газовой смеси: 1 об.% СО + 1 об.% O<sub>2</sub> + 98 об.% Ar в проточном реакторе с внутренним диаметром 9 мм с неподвижным слоем катализатора (фракция 0,15 – 0,2 мм, навеска 0,5 г), расход газовой смеси – 200 мл/мин.

Исследование каталитических свойств образцов в реакции жидкофазного окисления 1-октанола проводили в реакторе периодического действия при атмосферном давлении, 80 °С, в условиях постоянного перемешивания через реакционную смесь: 20 мл 0,1 М раствора н-октанола в н-гептане, соотношение н-октанол/металл = 100 моль : 1 моль, расход кислорода 30 мл/мин. Реакцию проводили в течение 6 ч.

Для оценки влияния атмосферы предобработки на каталитические свойства образцов, они перед проведением реакций окисления были обработаны в течение часа при T = 300 – 600 °С в различных газовых смесях: окислительной (O<sub>2</sub>), восстановительной (H<sub>2</sub>) и окислительно-восстановительной (сначала в O<sub>2</sub>, затем в H<sub>2</sub>).

**Третья глава** посвящена изучению структурных, электронных и каталитических свойств нанесенных серебрясодержащих катализаторов (Ag/ZSM-5 и Ag/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub>).

### **Изучение структурных, электронных и каталитических свойств Ag-содержащих цеолитных катализаторов**

#### *Изучение каталитических свойств*

Каталитические исследования в реакции окисления СО показали, что оптимальной температурой формирования данных систем является 150 °С, оптимальное содержание серебра составляет 7 мас.% (факт. 4,7 мас.%). Именно эти образцы изучались в следующих экспериментах.

Результаты изучения влияния химического состава цеолита (силикатного модуля Si/Al - 30, 50 и 80) и атмосферы предобработки (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) на активность образцов в окислении СО представлены в Таблице 1.

**Таблица 1.** Активность предобработанных образцов Ag/ZSM-5 в окислении СО

Соотношение Si/Al (M)	Температура 90 % конверсии СО (T <sub>90</sub> ), °С		
	H <sub>2</sub> , 400 °С	O <sub>2</sub> , 600 °С	O <sub>2</sub> , 600 °С + H <sub>2</sub> , 400 °С
Ag/ZSM-5 (M=30)	180	120	105
Ag/ZSM-5 (M=50)	110	85	80
Ag/ZSM-5 (M=80)	85	65	40

При увеличении соотношения Si/Al каталитическая активность Ag/ZSM-5 существенно возрастает. Образец Ag/ZSM-5 (80) обладает наибольшей активностью в окислении СО после последовательной предобработки в атмосфере O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>.

#### *Изучение структурных и электронных свойств*

Каталитические тесты показали, что природа и количество образующихся активных центров регулируется химическим составом носителя и условиями предобработок. Данные ТПД NH<sub>3</sub> (Табл. 2) показали различия в кислотных свойствах исходных цеолитов и катализаторов. Для цеолитов наблюдаются только два типа Бренstedовских кислотных центрах (БКЦ) в формах I и III. С увеличением соотношения Si/Al наблюдается уменьшение концентрации данных БКЦ. После нанесения серебра и проведения обработки (O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) появляются новые кислотные центры в формах II и IV, где II – это Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) цеолита, образующиеся в процессе дегидратации при проведении высокотемпературной предобработки (Si<sup>+</sup>), а IV – это ЛКЦ, образующиеся в результате нанесения серебра и обусловленные наличием Ag<sup>+</sup>. Кроме того, для катализаторов наблюдается существенное уменьшение концентрации БКЦ (форма III), что

обусловлено образованием основных центров Льюиса из БКЦ в процессе дегидратации, на которых локализуются и стабилизируются ионы  $Ag^+$ , концентрация которых увеличивается с увеличением Si/Al и снижением концентрации БКЦ.

**Таблица 2.** Кислотные свойства исходных цеолитов и катализаторов на их основе

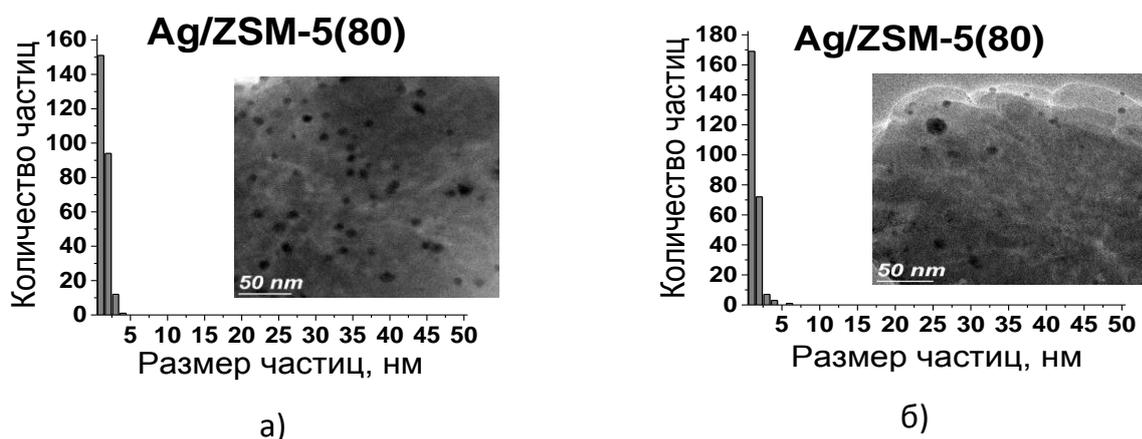
Образец	* $T_{\text{макс.}}$ , °C				*Концентрация, мкмоль/г				
	$T_I$	$T_{II}$	$T_{III}$	$T_{IV}$	$C_I$	$C_{II}$	$C_{III}$	$C_{IV}$	$C_{\Sigma}$
H-ZSM – 5 (30)	200	-	430	-	496	-	348	-	844
H-ZSM – 5 (50)	200	-	405	-	416	-	201	-	617
H-ZSM – 5 (80)	185	-	400	-	408	-	188	-	596
Ag/ZSM – 5 (30)	180	280	455	550	325	383	87	66	861
Ag/ZSM – 5 (50)	155	250	410	505	204	310	64	74	652
Ag/ZSM – 5 (80)	140	240	400	540	135	231	60	93	519

\* -  $T_I, T_{II}, T_{III}, T_{IV}$  – температура максимумов пиков для форм I, II, III и IV;  $C_I, C_{II}, C_{III}, C_{IV}$  и  $C_{\Sigma}$  - концентрации кислотных центров в формах I, II, III, IV и суммарная, соответственно.

Таким образом, окислительная обработка приводит к: 1) разложению прекурсора серебра на поверхности цеолита с образованием нескольких состояний Ag: металлического, ионного и кластерного; 2) дегидратации поверхности цеолита и образованию основных центров Льюиса из БКЦ, на которых локализуются и стабилизируются состояния  $Ag^+$ ; 3) образованию адсорбированных форм кислорода; последующая восстановительная предобработка, вероятно, частично восстанавливает ионное серебро, формируя оптимальный эффективный заряд  $\delta^+$  ( $0 < \delta^+ < 1$ ).

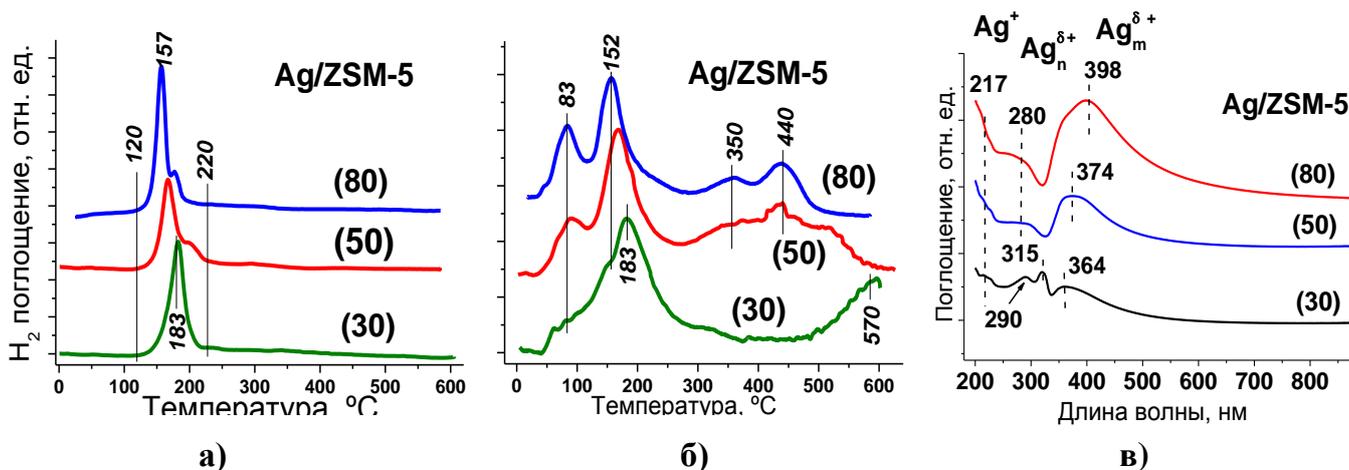
Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что нанесение серебра на поверхность цеолитов приводит к незначительному уменьшению площади поверхности и объема пор, что свидетельствует о локализации части серебра внутри пор цеолитов, преимущественно в микропорах размером около 9 нм.

Согласно данным ПЭМВР очевидно, что средний размер частиц серебра также зависит от химического состава носителя (Si/Al). С увеличением Si/Al диапазон распределения частиц по размерам значительно сужается. Для образцов Ag/ZSM-5 (50) и (80) практически не наблюдалось изменения диапазона распределения частиц после каталитического процесса. Напротив, для Ag/ZSM-5 (30) наблюдалось значительное изменение этого параметра после реакции, вызванное агрегацией наночастиц серебра. Следует отметить, что только для образца Ag/ZSM-5 (80) были обнаружены частицы размером около 1 нм, которые, по мнению многих авторов, и обладают наибольшей каталитической активностью (Рис. 1).



**Рисунок 1** - Распределение частиц по размерам для образца Ag/ZSM-5 (80), предобработанного в водороде при  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , до (а) и после реакции (б)

Обработка катализаторов в атмосфере водорода привела к появлению сравнительно невысокой низкотемпературной (менее  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) активности (Табл. 1), и, следовательно, к образованию незначительного количества активных центров. Из данных ТПВ следует (рис. 2, а), что для свежеприготовленных образцов характерно восстановление серебра из нитрата серебра (2 пика в области  $120\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



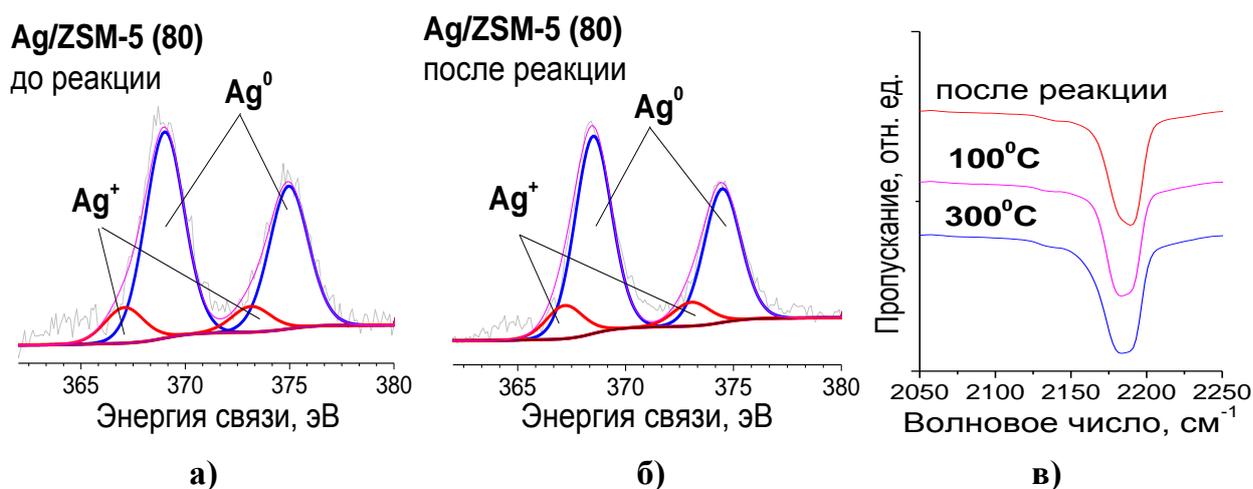
**Рисунок 2** - ТПВ профили для катализаторов Ag/ZSM-5: свежеприготовленных (а) и после окислительной обработки при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б); УФ-спектры образцов (в)

После обработки катализаторов в кислороде наблюдается существенное увеличение активности в процессе окисления СО. Высокотемпературная окислительная обработка приводит к образованию нескольких ионных состояний металла на поверхности носителя, о чем свидетельствуют данные ТПВ (рис. 2, б) и УФ-спектроскопии (рис. 2, в).

В области низких температур наблюдается пики поглощения водорода при  $83\text{ }^{\circ}\text{C}$  и двойной пик в интервале температур  $152\text{ - }183\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что связано с восстановлением оксидоподобных структур серебра. С увеличением силикатного модуля от 30 до 80 наблюдается увеличение вклада этого двойного пика. В высокотемпературной области наблюда-

ется появление нескольких пиков поглощения водорода (с максимумами при 345 и 440 °С). Эти пики относят к восстановлению ионного серебра, сильно взаимодействующего с носителем. Интересно отметить, что для образца Ag/ZSM-5 (30) наблюдается появление ещё одного высокотемпературного пика при 570 °С. В данном случае взаимодействие металл-носитель слишком сильное и данные ионные центры серебра, вероятно, не принимают активного участия в каталитическом процессе.

Данные ИК СО и РФЭС также подтверждают наличие и устойчивость  $\text{Ag}^+$  состояний в образцах Ag/ZSM-5 (Рис. 3). Серебро на поверхности цеолита и до и после реакции находится в двух состояниях с энергиями связи  $E_{\text{св}}(\text{Ag}3d_{5/2}) = 368,5 - 369$  эВ (малые кластеры серебра) и  $E_{\text{св}}(\text{Ag}3d_{5/2}) = 367,2 - 367,3$  эВ (ионы  $\text{Ag}^+$ ) (рис. 3, а, б). Полосы поглощения  $2170-2180 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектрах соответствуют линейным карбонилам  $\text{Ag}^+-\text{CO}$  (Рис. 3,в). Анализ спектров показал, что ионные состояния являются весьма устойчивыми к воздействию реакционной среды, практически не наблюдается изменения в соотношении металл/ион после проведения каталитического процесса.



**Рисунок 3** - Ag3d РФЭС спектры образца Ag/ZSM-5 (80): до (а) и после (б) окисления СО; (в) ИК-спектры СО, адсорбированного на Ag/ZSM-5 после реакции или обработки в  $\text{H}_2$

### Изучение структурных, электронных и каталитических свойств $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$

#### Изучение каталитических свойств

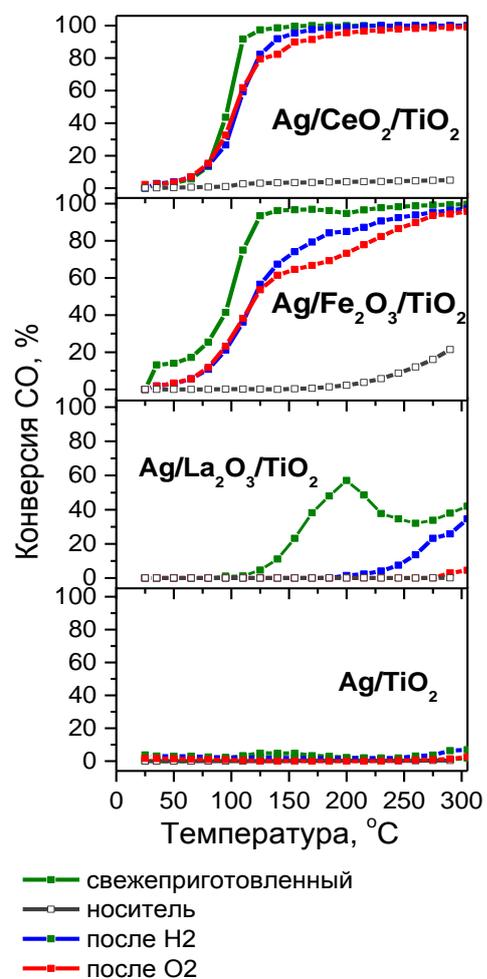
При исследовании характера изменения каталитической активности свежеприготовленных образцов в зависимости от природы модифицирующей добавки было показано, что 90% конверсия СО для систем  $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  наблюдалась при  $T = 110$  °С и  $T = 125$  °С, соответственно (Рис. 4).  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  показали низкую активность.

Каталитические исследования предобработанных образцов показали, что независимо от атмосферы предобработки ( $H_2$  или  $O_2$ ), для всех исследуемых модельных систем наблюдается потеря каталитической активности по сравнению со свежеприготовленными образцами. Системы  $Ag/CeO_2/TiO_2$  и  $Ag/Fe_2O_3/TiO_2$ , оказались менее подвержены влиянию окислительно-восстановительных обработок, что говорит о более эффективной стабилизации активных центров в этих образцах.

При оценке каталитической активности исследуемых образцов в реакции жидкофазного окисления 1-октанола было показано, что наибольшей активностью в процессе окисления 1-октанола обладают системы  $Ag/CeO_2/TiO_2$  и  $Ag/Fe_2O_3/TiO_2$  (Табл. 3). Практически для всех исследуемых систем селективность по альдегиду составляет более 90 %. Предварительные обработки приводят к потере каталитической активности.

**Таблица 3.** Каталитические свойства образцов  $Ag/M_xO_y/TiO_2$  в процессе жидкофазного окисления 1-октанола

Образец	Обработка	Конверсия за 6 ч, мол. %	Селективность, мол. %		
			альдегид	эфир	кислота
$Ag/CeO_2/TiO_2$	свежеприготовл.	<b>12,3</b>	92,1	2,9	5,0
	после $H_2$	7,7	92,4	3,4	4,2
	после $O_2$	8,0	93,3	3,8	2,9
$Ag/Fe_2O_3/TiO_2$	свежеприготовл.	<b>7,6</b>	100,0	0,0	0,0
	после $H_2$	5,9	100,0	0,0	0,0
	после $O_2$	6,8	96,2	2,2	1,6
$Ag/La_2O_3/TiO_2$	свежеприготовл.	3,1	100,0	0,0	0,0
	после $H_2$	1,0	76,4	23,6	0,0
	после $O_2$	1,3	100,0	0,0	0,0
$Ag/TiO_2$	свежеприготовл.	2,5	89,7	8,4	1,9
	после $H_2$	0,0	0,0	0,0	0,0
	после $O_2$	0,0	0,0	0,0	0,0

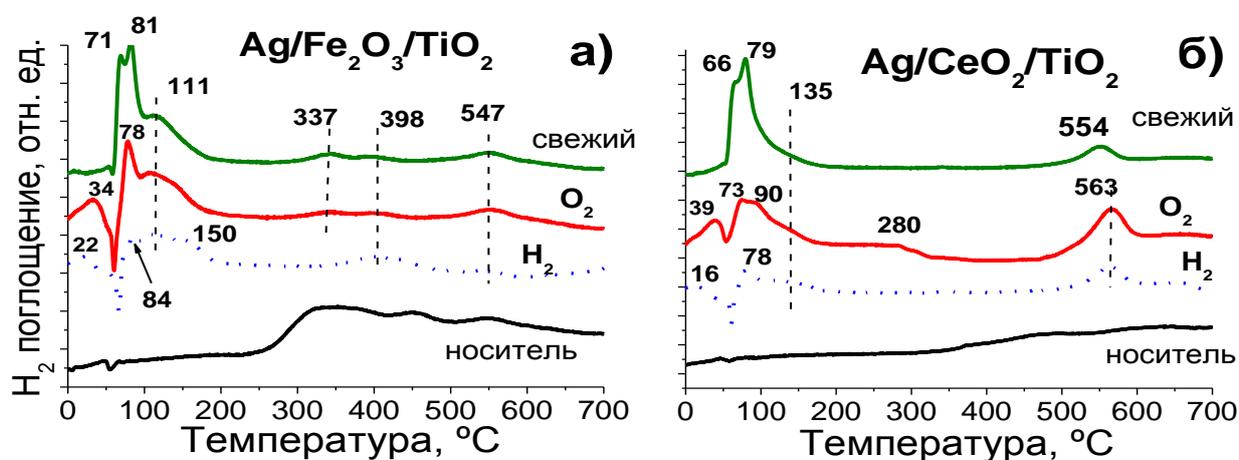


**Рисунок 4** – Зависимость конверсии CO от температуры для  $Ag/(M_xO_y)/TiO_2$

Метод низкотемпературной адсорбции азота показал, что удельная поверхность  $\text{TiO}_2$  уменьшается на 20% после модифицирования (с 55,5 до 45  $\text{м}^2/\text{г}$ ), независимо от природы модификатора. Дальнейшее осаждение серебра не приводит к изменению удельной поверхности, за исключением немодифицированного  $\text{TiO}_2$  (с 55,5 до 43,3  $\text{м}^2/\text{г}$ ).

Данные ПЭМ ВР показали, что, как и в случае катализаторов  $\text{Ag/ZSM-5}$ , прямой корреляции между средним размером частиц металла и каталитической активностью не наблюдается. Очевидно, что далеко не все частицы  $\text{Ag}$ , видимые методом ПЭМВМ, являются активными участниками процесса, часть из них просто «наблюдатели».

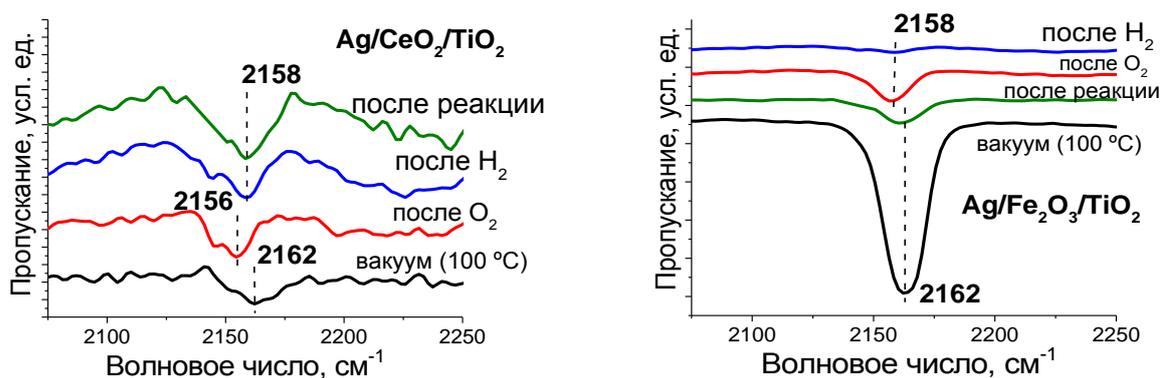
Метод ТПВ (Рис. 5) показал, что наиболее интенсивное поглощение водорода наблюдается в области температур 0 - 100 °С, что связано с восстановлением оксидоподобных структур серебра; в области 100 – 200 °С происходит совместное восстановление серебра и оксидов железа и церия. Кроме этого, для обоих образцов ( $\text{Ag/CeO}_2/\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag/Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ) в ТПВ профиле наблюдается максимум поглощения при 550 – 552 °С, который относится к восстановлению прочносвязанного с носителем ионного серебра.



**Рисунок 5** – ТПВ профили носителей, свежеприготовленных и предобработанных  $\text{Ag/M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$

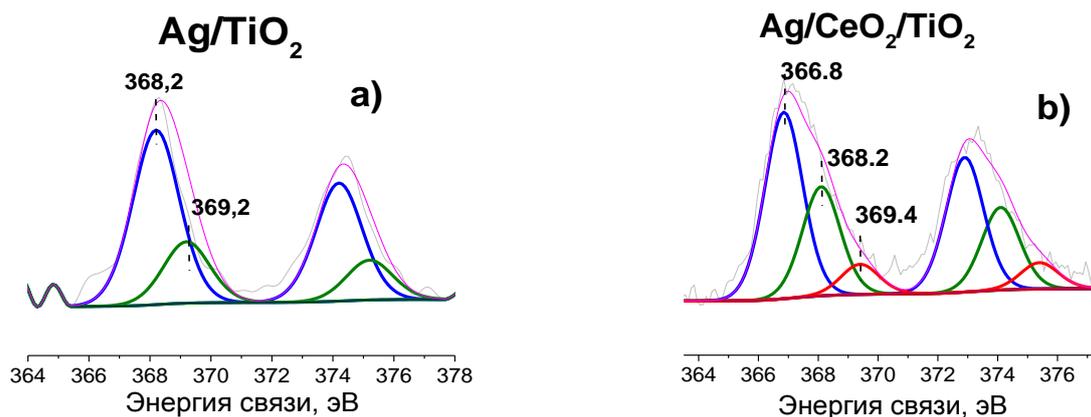
В ТПВ профиле  $\text{Ag/La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag/TiO}_2$  также наблюдается низкотемпературное поглощение при 107 °С и 85 °С, однако его интенсивность значительно ниже. Кроме того, для этих образцов в интервале 150 – 400 °С наблюдается поглощение водорода, которое, по-видимому, связано с восстановлением поверхностного соединения серебра с носителем. После проведения предобработок для всех образцов наблюдается уменьшение площадей пиков поглощения  $\text{H}_2$ , т.е. как окислительная, так и восстановительная обработка приводит к частичному восстановлению образцов.

Согласно результатам ИК спектроскопии адсорбированного СО, для Се-содержащего образца интенсивность полос поглощения карбониллов  $\text{Ag}^+\text{-CO}$  практически не изменяется под воздействием окислительно-восстановительных процедур (Рис. б), в том числе после реакции окисления СО. Это говорит о том, что ионные состояния серебра в данном образце являются довольно стабильными и малочувствительны к окислительно-восстановительным обработкам, что хорошо согласуется с результатами каталитических исследований. Напротив, для Fe-содержащего образца отчетливо видно уменьшение интенсивности полос поглощения после обработок.



**Рисунок 6** - ИК-спектры СО, адсорбированного на образцах после предобработок

В ИК спектрах  $\text{Ag/TiO}_2$  и  $\text{Ag/La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  образцов не наблюдалось полос поглощения карбониллов, соответственно, в данных каталитических системах нет низкотемпературных центров адсорбции СО. Данные образцы начинают проявлять незначительную активность в реакции окисления СО только при температуре  $\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$  (Рис. 4).



**Рисунок 7** -  $\text{Ag}3d$  РФЭ спектры образцов:  $\text{Ag/TiO}_2$  (а) и  $\text{Ag/CeO}_2/\text{TiO}_2$  (б)

Данные метода РФЭС (Рис. 7) показывают, что на поверхности Се- (б) и Fe-содержащих (спектр не представлен) образцов серебро находится в трех состояниях с  $E_{\text{св}}(\text{Ag}3d_{5/2}) = 368,8\text{ эВ}$  ( $\text{Ag}^+$ );  $368,2\text{ эВ}$  ( $\text{Ag}^0$ ) и  $369,4\text{ эВ}$  (кластеры  $\text{Ag}$ ). Эти результаты хорошо согласуются с данными ИК спектроскопии (рис. 6) и ТПВ (рис. 5).

На поверхности немодифицированного (а) и модифицированного оксидом лантана (спектр не представлен) образцах серебро находится в двух состояниях с энергией связи 368,2 ( $\text{Ag}^0$ ) и 369,2 эВ (кластеры Ag). Эти данные также хорошо согласуются с результатами ИК спектроскопии и ТПВ. По результатам данных методов в этих двух образцах после восстановительной обработки практически отсутствует ионное серебро.

Таким образом, сопоставление результатов каталитических и физико-химических исследований показывает, что образцы, в которых есть устойчивые ионные состояния серебра ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ), проявляют высшую каталитическую активность. Это позволяет предположить, что однозарядные ионы серебра выступают в качестве активных центров в обоих изучаемых процессах и независимо от природы носителя. Однако, в зависимости от природы носителя, необходимо подбирать определенные параметры, позволяющие эффективно стабилизировать серебро в состоянии  $\text{Ag}^+$  ( $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ). В случае использования цеолита в качестве носителя эффективной стабилизации состояний  $\text{Ag}^+$  удалось достичь посредством подбора оптимальной атмосферы предобработки и химического состава цеолита (соотношение Si/Al). В случае систем  $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$  эффективной стабилизации  $\text{Ag}^+$  удастся достичь путем введения модифицирующей добавки оксидов переходных металлов, при этом наилучшее промотирующее действие оказывает оксид Ce.

**Четвертая глава** посвящена изучению структурных, электронных и каталитических свойств нанесенных золотосодержащих катализаторов ( $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ ).

#### *Изучение каталитических свойств*

В таблице 4 представлены результаты каталитических исследований систем на основе золота, нанесенного на немодифицированный и модифицированный оксидами Fe, Ce и La оксид титана в реакции окисления CO. Низкотемпературная активность свежеприготовленных образцов невелика, за исключением  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ , для которого 100% конверсия CO наблюдается уже при 30 °С.

**Таблица 4.** Каталитические свойства образцов в окислении CO

Образец	Температура 100% конверсии CO, °С				
	свежеприготовленный	после $\text{H}_2$ , 300°С, 1 ч	после хранения (1 год)	после $\text{H}_2$ , 300°С, 1 ч	после $\text{O}_2$ , 300°С, 1 ч
$\text{Au}/\text{TiO}_2$	30	30	80	30	30
$\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	305	30	80	30	30
$\text{Au}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	230	30	80	30	30
$\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	215	30	30	30	30

Согласно литературным данным в свежеприготовленных данным методом образцах, независимо от природы носителя, золото на поверхности находится в виде комплекса трехвалентного золота с продуктами гидролиза мочевины, что и объясняет их низкую активность и резкую активацию после проведения восстановительной предобработки.

Для оценки изменения каталитических свойств исследуемых систем после хранения, образцы катализаторов были помещены в эксикатор и оставлены в недоступном для света месте в течение года, после чего вновь испытаны в реакции окисления СО.

Оказалось, что по сравнению со свежеприготовленными образцами активность катализаторов после хранения значительно возросла, за исключением немодифицированного образца, для которого наблюдался спад активности (Табл. 4). После проведения восстановительной предобработки данных образцов, 100% конверсия СО наблюдалась при 30 °С и сохранялась на том же уровне даже после проведения серии окислительно-восстановительных процедур.

Каталитические исследования образцов  $Au/M_xO_y/TiO_2$  в реакции окисления 1-октанола показали, что в свежеприготовленном состоянии их активность примерно одинакова и основным продуктом реакции является альдегид (Табл. 5). После проведения восстановительной предобработки активность всех изучаемых катализаторов значительно возрастает. С увеличением конверсии существенно меняется и распределение продуктов реакции.

**Таблица 5.** Каталитические свойства  $Au/M_xO_y/TiO_2$  в процессе окисления 1-октанола

Образец	Обработка	Конверсия за 6 ч, мол. %	Селективность, мол. %		
			Альдегид	эфир	кислота
Au/TiO <sub>2</sub>	свежеприготовл.	4,7	81,2	17,4	1,4
	после Н <sub>2</sub>	11,4	81,1	15,7	3,2
	после О <sub>2</sub>	5,9	51,4	45,3	3,3
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	свежеприготовл.	4,7	90,6	9,4	0,0
	после Н <sub>2</sub>	19,9	57,9	42,1	0,0
	после О <sub>2</sub>	5,2	48,1	50,9	1,0
Au/CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	свежеприготовл.	3,0	82,3	16,1	1,6
	после Н <sub>2</sub>	22,5	66,1	31,9	2,0
	после О <sub>2</sub>	9,7	34,9	62,9	2,2
Au/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	свежеприготовл.	3,9	76,5	23,5	0,0
	после Н <sub>2</sub>	39,7	36,1	63,9	0,0
	после О <sub>2</sub>	7,2	32,9	67,1	0,0

Образец  $Au/La_2O_3/TiO_2$  после восстановительной обработки обладает наибольшей активностью среди исследуемых каталитических систем. За 6 часов конверсия 1-

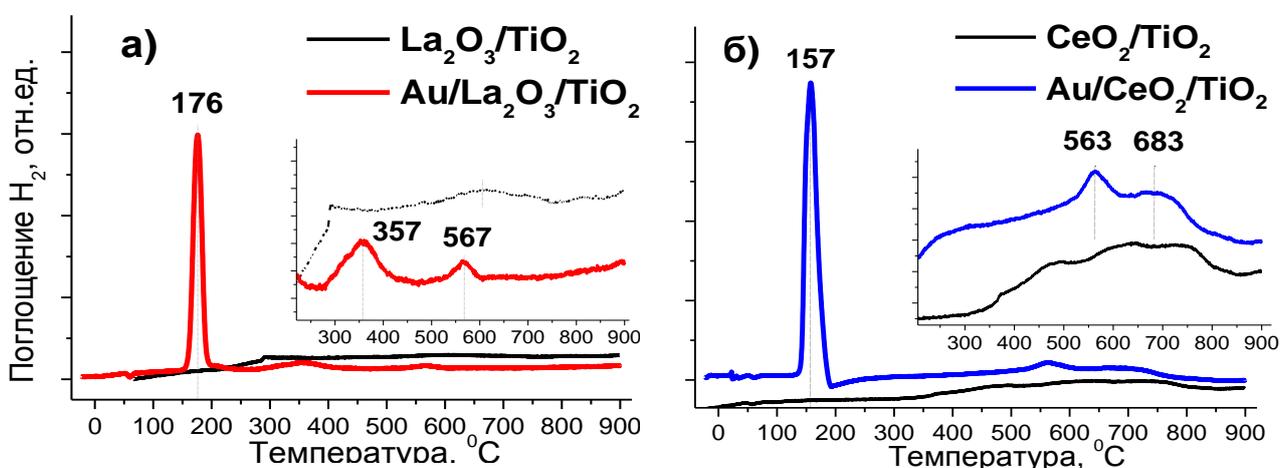
октанола составила 40% при селективности по эфиру ~ 64% и по альдегиду 36%, в этом случае не происходит образование кислоты. Аналогичная картина наблюдается и для образца Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Очевидно, что окислительно-восстановительный механизм катализа реализуется лишь для первой стадии процесса (окисление спирта на золоте). Дальнейшие превращения продуктов происходят по кислотно-основному типу, где активную роль играют носитель и модификаторы.

#### *Изучение структурных и электронных свойств*

Метод низкотемпературной адсорбции азота показал, что удельная поверхность оксида титана, как и в случае систем Ag/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub>, уменьшается на 20% после модифицирования (до 45 м<sup>2</sup>/г), независимо от природы модификатора. Дальнейшее осаждение золота не приводит к изменению удельной поверхности, за исключением немодифицированного TiO<sub>2</sub>, где отмечено снижение удельной поверхности с 55,5 до 45,5 м<sup>2</sup>/г.

Данные ПЭМ ВР показали, что прямой корреляции между средним размером частиц и каталитической активностью не наблюдается. Для самого активного образца Au/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> были обнаружены частицы размером около 1 нм. Т.о., как и в случае серебра, не все наблюдаемые наночастицы золота (вероятно, только размером < 2 нм) активно участвуют в процессе, как это отмечалось ранее в литературе и наших работах.

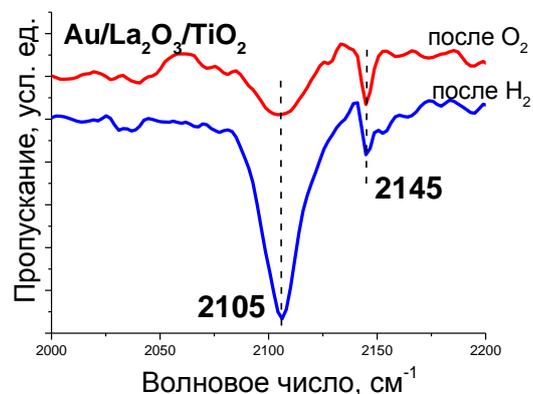
Метод ТПВ (Рис. 8) показал, что в свежеприготовленных образцах Au/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> наиболее интенсивное поглощение водорода для всех катализаторов наблюдается в интервале 140 – 180 °С. Такое низкотемпературное поглощение, согласно литературным данным, связано с восстановлением нестабильного Au<sup>3+</sup>, слабо взаимодействующего с носителем, и не являющегося активным участником каталитического процесса.



**Рисунок 8** - ТПВ профили свежеприготовленных образцов Au/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub>

Кроме того, для всех образцов наблюдается высокотемпературное поглощение в диапазоне 550 – 570 °С, которое относится к восстановлению прочносвязанного ионного золота, стабилизированного гидроксильными группами носителя путем образования центров типа Ti-O-Au.

Анализ ИК-спектров показал, что для всех исследуемых образцов, независимо от условий предобработок, наблюдается полоса поглощения при 2104 – 2105 см<sup>-1</sup> относящаяся к поверхностным карбонилам атомов золота Au<sup>0</sup>-CO; после проведения окислительной обработки интенсивность данного поглощения уменьшается (рис. 12). Только для двух образцов Au/CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> и Au/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> в ИК CO спектрах наблюдается поглощение при 2143 - 2145 см<sup>-1</sup>, относящееся к карбонильным комплексам Au<sup>δ+</sup>-CO, при этом интенсивность его незначительно изменяется при изменении атмосферы предобработки.



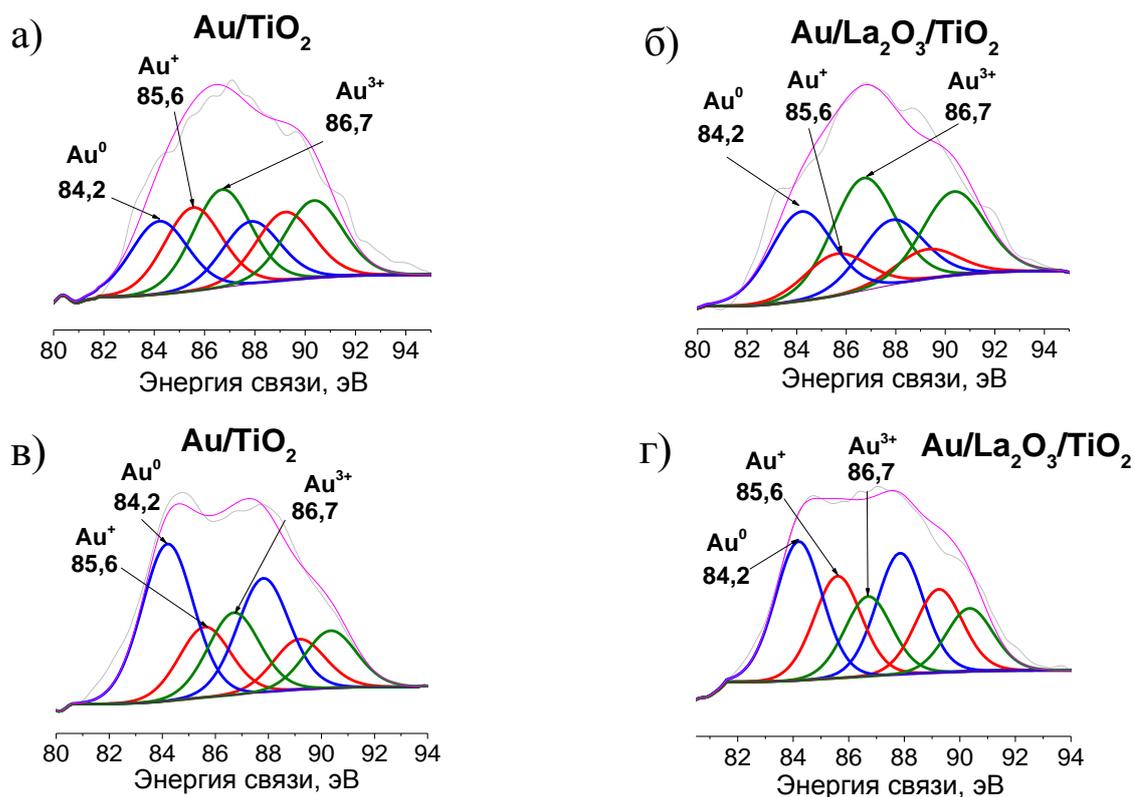
**Рисунок 9** - ИК-спектры CO, адсорбированного на Au/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

Для более детального изучения изменения электронного состояния золота под воздействием предварительных обработок и реакционной среды, а также в образцах после хранения был использован метод РФЭС (Рис. 10, Табл. 7). Было установлено, что основной причиной невысокой низкотемпературной активности свежеприготовленных образцов, за исключением немодифицированного образца, является то, что основная часть золота в данных системах находится в каталитически неактивном трехвалентном состоянии Au<sup>3+</sup> (ТПВ, Рис. 8; РФЭС Рис. 10 а,б; Табл. 7).

Предобработка катализаторов в атмосфере водорода приводит к существенному увеличению активности, что обусловлено разложением комплекса неактивного трехвалентного золота и одновременным формированием не только металлического, но и одновалентного состояния, которое, вероятно, и отвечает за возникновение низкотемпературной активности (ИК CO, Рис. 9; РФЭС, Табл. 7). В большинстве проведенных исследований, посвященных изучению стабильности золото-титановых катализаторов, говорится, что данные системы являются весьма неустойчивыми и после продолжительного хранения теряют более половины своей первоначальной активности. Наши исследования также показали спад активности для образца Au/TiO<sub>2</sub> после хранения в течение года.

Данные РФЭС показали, что в свежеприготовленном Au/TiO<sub>2</sub> доля одновалентных

ионов золота гораздо выше, чем в модифицированных образцах. Эти результаты объясняют высокую каталитическую активность данного образца при условии, что в качестве активных центров выступает одновалентное золото. Однако после продолжительного хранения для этого образца наблюдалось уменьшение вклада одновалентного состояния вместе с увеличением доли металлического состояния (рис. 10 в, Табл. 7). Это говорит о плохой стабилизации однозарядного состояния золота на поверхности немодифицированного оксида титана (Табл. 7), что при больших временах эксплуатации вероятнее всего приведет к потере каталитической активности.



**Рисунок 10** - Au4f РФЭ спектры образцов Au/TiO<sub>2</sub> и Au/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>:  
а, б – свежеприготовленные; в, г – после хранения (1 год)

**Таблица 7.** Доля различных состояний Au в образцах Au/TiO<sub>2</sub> (1,3,5,7) и Au/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (2,4,6,8)

электронное состояние Au	Содержание Au <sup>(0, 1+ или 3+)</sup> в образцах, %							
	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Au <sup>0</sup>	28,7	39,6	67,2	81,2	91,2	84,0	50,7	43,3
Au <sup>1+</sup>	32,8	14,2	20,2	18,8	8,8	16,0	22,7	31,8
Au <sup>3+</sup>	35,5	46,2	12,6	0,0	0,0	0,0	26,6	24,9

1\*, 2\* – свежеприготовленные; 3\*, 4\* – предобработанные в H<sub>2</sub> (300 °C, 1 ч); 5\*, 6\* - после реакции окисления CO; 7\*, 8\* – после хранения (1 год)

Для модифицированного оксидом La образца наблюдается совершенно противоположная ситуация. В данном случае процесс хранения приводит к увеличению вклада не

только металлического, но и одновалентного состояния вместе с уменьшением доли трехвалентного золота (Рис. 10, г) и, как следствие, существенное увеличение активности по сравнению со свежеприготовленным образцом, в котором доля одновалентного золота была незначительна (Рис. 10, б). Кроме того, одновалентные ионы в данном образце оказались гораздо устойчивее к действию реакционной среды, чем в немодифицированном (Табл. 7), что говорит об эффективной стабилизации активных центров.

Таким образом, сопоставление результатов каталитических и физико-химических исследований показало, что лучшую каталитическую активность проявляют образцы, в которых максимален вклад однозарядных катионов золота. Незаряженные состояния металла также наблюдаются во всех образцах, однако прямой корреляции между их количеством и каталитической активностью не отмечено. Отсюда можно сделать вывод, что в качестве активных центров в обоих изучаемых процессах выступают ионы  $Au^+$  ( $Au^{\delta+}$ ). Наличие таких состояний было доказано целым рядом физико-химических методов, так же, как и их корреляция с каталитической активностью изучаемых образцов. Влияние носителя, модификатора, атмосферы предварительной обработки, реакционной среды, а также процесса хранения на каталитические свойства золота связано, прежде всего, с влиянием данных факторов на электронное состояние металла. Воздействие факторов, приводящие к стабилизации ионов  $Au^+$ , промотирует процесс окисления. В данном случае это восстановительная предобработка и введение в систему  $La_2O_3$ .

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что активными центрами серебро- и золотосодержащих катализаторов как в процессе газофазного окисления  $CO$ , так и жидкофазного окисления спиртов являются одновалентные ионы  $M^+$  ( $Ag^+$  или  $Au^+$ ). Однако, несмотря на сходную природу активных центров серебра и золота, различны механизмы их формирования и влияние на них различных факторов.
2. Установлено, что влияние природы носителя, модификатора и атмосферы предварительной обработки на каталитические свойства  $Ag$ - и  $Au$ -содержащих систем определяется, прежде всего, воздействием данных факторов на электронное состояние нанесенных металлов.
3. Исследованы особенности формирования и стабилизации активных состояний серебра в системах  $Ag/ZSM-5$  и  $Ag/M_xO_y/TiO_2$ . Установлено, что цеолит является более предпочтительным носителем для серебра в реакции окисления  $CO$ . Показано, что

факторами, стабилизирующими активные состояния  $\text{Ag}^+$ , являются наименьшая концентрация протонных кислотных центров на поверхности цеолита (высокий силикатный модуль 80) и последовательная окислительно-восстановительная предобработка. В случае систем  $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$  наилучшее промотирующее действие наблюдается при введении в систему оксидов Ce и Fe, а предобработка в окислительной или восстановительной атмосфере, напротив, приводит к снижению активности.

4. Исследованы особенности формирования и стабилизации активных состояний золота в системах  $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ . Установлено, что наилучшее промотирующее действие оказывают модифицирующие добавки оксида лантана и восстановительная предобработка образцов.
5. Разработаны эффективные и стабильные катализаторы низкотемпературного окисления CO, перспективные для практического применения -  $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , предобработанный в водороде, и  $\text{Ag}/\text{ZSM-5}$  с силикатным модулем 80.
6. Разработан эффективный катализатор  $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  для процессов жидкофазного окисления спиртов. Хотя серебросодержащие системы  $\text{Ag}/\text{MO}_x/\text{TiO}_2$  уступают по активности золотосодержащим в данном процессе, полученные результаты также показывают перспективность их использования в процессах жидкофазного окисления спиртов и открывают новую область исследования, так как в литературе практически отсутствует информация об активности серебра в данных процессах.
7. Показано, что в реакции жидкофазного окисления спирта селективность по тому или иному продукту определяется не только природой носителя и модифицирующей добавки, но также и условиями предварительных обработок.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

*Статьи, опубликованные в журналах из перечня ВАК РФ:*

1. **Kolobova, E. N.** Formation of silver active states in  $\text{Ag}/\text{ZSM-5}$  catalysts for CO oxidation / **E. N. Kolobova**, A. N. Pestryakov, A. V. Shemeryankina, Y. S. Kotolevich, O. A. Martynyuk, H. J. Tiznado, N. Bogdanchikova // Fuel. – 2014. - Vol. 138. - P. 65-71.
2. **Kolobova, E.** Causes of activation and deactivation of modified nanogold catalysts during prolonged storage and redox treatments / **E. Kolobova**, Y. Kotolevich, E. Pakrieva, G. Mamontov, M. H. Farias, N. Bogdanchikova, V. Cortes Corberan and A. Pestryakov. // Molecules. - 2016, - Vol. 21(4). – P. 486-498.
3. Kotolevich, Y. Identification of subnanometric Ag species, their interaction with supports and role in catalytic CO oxidation / Y. Kotolevich, **E. Kolobova**, E. Khramov, J.E. Cabre-

ra, M.H. Farías, Y. Zubavichus, R. Zanella, J. D. Mota-Morales, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, V. Cortés Corberán // *Molecules*. - 2016, - Vol. 21(4). - P. 532-549.

*Публикации в других научных изданиях:*

4. Шемерянкина, А. В. Влияние различных факторов на каталитическую активность Ag-содержащих цеолитных катализаторов / А. В. Шемерянкина, **Е. Н. Колобова** // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XV Междунар. научно-практ. Конф.*: в 2 т., Томск, 26-29 Мая 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - Т. 2 - С. 199-200.
5. Шемерянкина, А. В. Влияние атмосферы предварительной обработки на Ag-содержащие цеолитные катализаторы в реакциях окисления СО / А.В. Шемерянкина, **Е.Н. Колобова**, А.Н. Пестряков // *Актуальные вопросы химической технологии защиты окружающей среды: сборник материалов III Всеросс. Конф.*, Новочебоксарск, 21-22 Ноября 2013. - Чебоксары: Новое время, 2013 - С. 86-87.
6. Пакриева, Е.Г. Au-Ag/TiO<sub>2</sub> катализаторы «зеленого» селективного окисления спиртов / Е.Г. Пакриева, **Е.Н. Колобова**, Ю.С. Котолевич, Н.Е. Богданчикова, М.Н. Farias, V. Cortes Corberan // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых*: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 1 - С. 156-158.
7. Kotolevich, Y. Promoted Au and Ag catalysts for liquid phase selective oxidation of octanol / Y. Kotolevich, **E. Kolobova**, J.E. Cabrera, H.J. Tiznado, N. Bogdanchikova, V. Cortés Corberán, R. Zanella, A. Pestryakov // *Abst. 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015*. P. 2064 – 2065.
8. Kotolevich, Y. Green n-Octanol Oxidation on Promoted Silver Catalysts / Y. Kotolevich, **E. Kolobova**, J.E. Cabrera Ortega, H. J. Tiznado Vazquez, N. Bogdanchikova, V. Cortés Corberán, R. Zanella, A. Pestryakov // *Abst. 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015*. P. 1486 – 1487.
9. Martinez, G. S. Oxidacion selectiva de alcohols grasos sobre nanocatalizadores de oro: influencia del soporte / G. S. Martinez, Y. Kotolevich, **E. Kolobova**, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, V. Cortes // *Abst. SECAT'15, Barcelona, España, 13-15 Julio, 2015*. C-39.
10. Kolobova, E. CO oxidation on Ag/ZSM-5: Influence of Si/Al ratio and activation pre-treatment on silver active sites formation / **E. Kolobova**, A. Pestryakov, G. Mamontov, Y. Kotolevich, N. Bogdanchikova, A. Vosmerikov, L. Vosmerikova, V. Cortes // *Abst. CIS6 Conf., Amantea, Italy, 14-17 June, 2015*. P. 191 – 192.

*Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д. х. н., профессору Пестрякову А.Н. (НИ ТПУ, Томск), руководителям исследований, проведенных автором в Институте катализа и нефтехимии Dr. V. Cortes Corberan (Мадрид, Испания), и в Центре нанонауки и нанотехнологии Национального автономного университета Мексики к. х. н. Богданчиковой Н. Е..*

*Автор благодарит коллег, оказавших большую помощь в проведении исследований и обсуждении результатов: к.х.н. Котолевич Ю. С., к.х.н. Мамонтова Г.В. (НИ ТГУ, Томск), д. х. н. Восмерикова А. В. (Институт химии нефти СО РАН, Томск), Dr. H.J. Tiznado Vazquez, J.E. Cabrera Ortega, M. Martínez, B. Acosta Ruelas, D.A. Domínguez, Dr. M.H. Farias, I. Gradilla, Dr. F. Ruiz Medina, E. Aparicio Ceja (CNYN-UNAM, Мексика).*