

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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, химические науки

Диссертация

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Пестряков Алексей Николаевич

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Нанесенные золотосодержащие катализаторы.....	13
1.1.1. Низкотемпературное окисление CO на нанесенных золотосодержащих катализаторах.....	13
1.1.2. Жидкофазное окисление спиртов на нанесенных золотосодержащих катализаторах.....	19
1.1.2.1. Окисление н-октанола.....	25
1.2. Нанесенные серебросодержащие катализаторы.....	34
1.2.1. Низкотемпературное окисление CO на нанесенных серебросодержащих катализаторах.....	34
1.2.1.1. Цеолитсодержащие катализаторы окисления CO	38
1.2.2. Окисление спиртов на нанесенных серебросодержащих катализаторах.....	40
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	44
2.1. Методика приготовления катализаторов.....	44
2.1.1. Подготовка носителя	44
2.1.2. Приготовление катализаторов Au/TiO ₂ и Au/M/TiO ₂	44
2.1.3. Приготовление катализаторов Ag/TiO ₂ и Ag/M/TiO ₂	45
2.1.4. Приготовление катализаторов Ag/ZSM-5 и Au/ZSM-5.....	45
2.2. Физико-химические методы исследования образцов	46
2.3. Изучение каталитических свойств образцов	50
2.3.1. Низкотемпературное окисление CO	50
2.3.2. Окисление н-октанола	51
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ЭЛЕКТРОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНЕСЕННЫХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	54

3.1. Изучение структурных, электронных и каталитических свойств Ag-содержащих цеолитных катализаторов.....	54
3.1.1. Изучение каталитических свойств.....	54
3.1.1.1. Окисление монооксида углерода.....	54
3.1.1.2. Окисление 1-октанола.....	58
3.1.2. Изучение структурных и электронных свойств.....	58
3.2. Изучение структурных, электронных и каталитических свойств Ag/M _x O _y /TiO ₂ катализаторов.....	74
3.2.1. Изучение каталитических свойств.....	74
3.2.1.1. Окисление монооксида углерода.....	74
3.2.1.2. Окисление 1-октанола.....	76
3.2.2. Изучение структурных и электронных свойств Ag/M _x O _y /TiO ₂ катализаторов.....	77
3.3. Выводы к главе 3.....	89
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ЭЛЕКТРОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНЕСЕННЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	92
4.1. Изучение каталитических свойств.....	93
4.1.1. Окисление монооксида углерода.....	93
4.1.2. Окисление 1-октанола.....	94
4.2. Изучение структурных и электронных свойств.....	97
4.3. Выводы к главе 4.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	107
ВЫВОДЫ.....	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	114

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ag/ZSM-5 – серебро, нанесенное на цеолит структурного типа MFI (mordenite framework inverted);

Ag(Au)/M_xO_y/TiO₂ (где M_xO_y – CeO₂, Fe₂O₃ или La₂O₃) – серебро или золото, нанесенное на немодифицированный или модифицированный оксидами церия, железа или лантана оксид титана;

ИК СО спектроскопия – инфракрасная спектроскопия адсорбированного СО;

ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;

РФА – рентгено-фазовый анализ;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

Метод БЭТ – метод Брунауэра, Эммета и Тейлора;

Метод БДХ – метод Баррета-Джойнера-Халенды;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ЭСДО или УФ-вид спектроскопия – электронная спектроскопия диффузного отражения в УФ и видимой части спектра

ТПВ – температурно-программированное восстановление;

ТПО – температурно-программированное окисление

ТПД NH₃ – температурно-программированная десорбция аммиака;

БКЦ – Бренстодовские кислотные центры;

ЛКЦ – Льюисовские кислотные центры;

ΔH_{об} – энтальпия образования

S_x (где x – альдегид, кислота или эфир) – селективность по альдегиду, кислоте или эфиру, %;

C_x (где x – СО или 1-октанол) – конверсия СО или октанол, %;

Y_x (где x - альдегид, кислота или эфир) – выход альдегида, кислоты или эфира, %;

T₅₀, T₉₀, T₉₈ и T₁₀₀ – температура 50, 90, 98 или 100 % конверсии СО;

T_{реакции} – температура реакции;

S_{micro} - удельная поверхность микропор;

S_{external} - удельная поверхность мезо- и макропор (S_{micro} + S_{external} = S_{ВЕТ});

V_{micro} - объем микропор;

W_{micro} – средняя ширина микропор;

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_Σ - концентрации кислотных центров в формах I, II, III, IV и суммарная, соответственно

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. С ростом важности вопросов, связанных с охраной окружающей среды и рациональным использованием природных ресурсов, все больше новых «зеленых» химических процессов требуются для удовлетворения строгих требований экологического законодательства, в том числе в промышленном катализе. Так называемые подходы «зеленой химии» имеют огромный потенциал не только для более рационального использования природных ресурсов, но и для развития новых методов получения ценных химических продуктов. Катализ является одним из ключевых аспектов, положенных в основу технологий, на которых основаны новые подходы в «зеленой химии». Гетерогенные 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, данные каталитические системы позволяют работать при температуре окружающей среды и даже ниже, что имеет огромное значение для ряда промышленно и экологически важных процессов. Открытие Харуты в восьмидесятых годах прошлого века о том, что золото, нанесенное на оксиды металлов, активно при температуре ниже окружающей среды в реакции окисления CO, вместе с работами Хатчингса по гидрохлорированию ацетилена на золоте, нанесенном на углерод, открыли новую этап развития гетерогенного катализа - эру «золотого катализа». Ранее только биохимические катализаторы (ферменты) были известны, как способные эффективно работать при температуре окружающей среды. Поэтому золото можно считать действительно уникальной каталитической системой.

С момента открытия каталитической активности наночастиц золота, которое произошло почти 20 лет назад, было опубликовано большое количество работ и патентов. Это указывает на наличие большого интереса к этой все более многообещающей области катализа, как со стороны ученых, так и со стороны промышленников. Нанесенные золотые катализаторы могут использоваться во многих каталитических реакциях, например, очистка водорода в топливных элементах, тонкий органический синтез, контроль загрязнений окружающей среды, электрокатализ, селективное окисление, реакции гидрирования и многие другие органические реакции.

Каталитические системы на основе серебра, хоть и уступают по активности нанесенному золоту в ряде процессов, но оказываются активнее многих оксидных и металлических каталитических систем. Материалы на основе серебра являются

превосходными катализаторами многих реакций каталитического окисления, таких как эпоксидирование этилена, синтез формальдегида, обезвреживание NO_x , селективное окисление аммиака, парциальное окисление бензилового спирта, окисление метана, окисление стирола, селективное окисление этиленгликоля и окисление CO .

Процессы получения топлива и других полезных химических веществ путем переработки биовозобновляемых ресурсов (биомассы) привлекают колоссальное внимание ученых и производителей в последние годы в связи с ожидаемым истощением запасов ископаемого органического сырья (нефти, газа). В развитых промышленных странах процессы переработки биомассы являются одним из важнейших инновационных направлений. В России, в связи с достаточно большими запасами ископаемых энергоносителей, вопрос производства биотоплива в настоящее время не столь важен, однако и в нашей стране переработка биоресурсов актуальна для таких отраслей, как пищевая промышленность, фармацевтика, сельское хозяйство и др. В процессах переработки биомассы образуется большое количество побочных продуктов (спиртов, терпенов, карбонильных соединений и др.), переработка которых в товарные продукты является одной из наиболее важных и перспективных задач «зеленой химии». Селективное окисление указанных продуктов в карбонильные и карбоксильные соединения на гетерогенных катализаторах является одним из наиболее перспективных путей решения данной проблемы. В литературе предложен целый ряд катализаторов жидкофазного окисления, главным образом, на основе нанесенных Pt и Pd. Однако данные катализаторы показывают недостаточную селективность по целевым продуктам и стабильность (длительность работы). Кроме того, во многих процессах в качестве окислителя предлагается перекись водорода, которая является дорогим, токсичным и коррозионно-активным реагентом. Рядом исследователей для указанных процессов жидкофазного окисления предложены золотые катализаторы. Значительным преимуществом является то, что дисперсное золото, нанесенное на оксиды металлов, обладает уникальными каталитическими свойствами в реакциях низкотемпературного окисления CO , а также в ряде других промышленно важных процессов. Важным преимуществом также является использование в качестве окислителя кислорода воздуха, что позволяет исключить дорогую и токсичную (а также коррозионно-активную) перекись водорода. Однако золотые катализаторы имеют и ряд проблем, которые пока не решены. Во-первых, высокой активностью обладают только наноразмерные наночастицы золота размером менее 5 нм, а по некоторым данным (в том числе и авторов работы) наиболее активны кластеры золота размером менее 2 нм. Более крупные частицы практически неактивны при низких температурах. Данный феномен предъясняет весьма жесткие

требования к методам приготовления золотых катализаторов с целью синтеза систем с максимальным вкладом кластерных состояний металла. Другой важной и нерешенной проблемой золотых катализаторов является быстрая дезактивация золотых катализаторов, как при работе, так и в процессе хранения. Решение данных проблем явилось бы большим вкладом в развитие теории и практику разработки активных катализаторов на основе золота, а также позволило бы создать высокоэффективные катализаторы окисления побочных продуктов переработки биомассы.

Важнейшими параметрами организации активной поверхности катализаторов на основе серебра и золота являются условия их синтеза, характер взаимодействия частиц серебра и золота с носителем, природа носителя, атмосфера предварительной обработки и ряд других факторов. Данные параметры определяют состояние нанесенного металла и соответственно активность катализаторов на их основе. Влияние данных факторов неоднократно обсуждалось в литературе, но единого мнения по поводу того, как именно влияют эти факторы на формирование активных центров, на данный момент не существует. Несмотря на большое число публикаций, вопрос о природе активного центра до сих пор является предметом многочисленных дискуссий. Ряд авторов предполагает, что активными центрами являются частицы металлического серебра и золота различного размера, тогда как другие исследователи доказывают активность различного типа ионных состояний этих металлов. Также существуют работы, в которых ответственность за возникновение уникальных каталитических свойств приписывают частично отрицательно заряженному золоту либо комплексным соединениям металла.

Проблема идентификации природы активного центра является одним из ключевых аспектов гетерогенного катализа, т.к. позволяет проводить направленный синтез высокоэффективных катализаторов с заданными свойствами. При исследовании серебро- и золотосодержащих систем необходимо учитывать не один или два фактора, как в большинстве работ, а их совокупность, для того, чтобы понять механизм формирования и природу активных центров, и их изменение под воздействием различных факторов. Кроме того, практически нет работ, в которых в сопоставимых условиях сравнивались бы между собой структурные, электронные и каталитические свойства серебро- и золотосодержащих систем.

Объектом исследования настоящей работы являются каталитические системы на основе серебра и золота, нанесенных на цеолит, немодифицированный и модифицированный оксид титана, а также изучение их структурных, электронных и каталитических свойств в реакциях низкотемпературного окисления монооксида углерода и жидкофазного окисления 1-октанола.

Методология настоящей работы включала детальное сравнительное изучение влияния важнейших факторов, которые могли бы воздействовать на формирование активной поверхности золотых и серебряных катализаторов и, соответственно, на их каталитические свойства. Такими факторами являлись: природа носителя, его химический состав (для цеолитов), концентрация металла, температура формирования образцов, окислительно-восстановительные предобработки, модифицирующие добавки с различными донорно-акцепторными свойствами, длительное хранение образцов.

Причиной выбора цеолита (ZSM-5) в качестве носителя послужило то, что данные материалы обладают уникальными свойствами, такими как: термическая стабильность, большая удельная поверхность, уникальная пористая структура, а также особые кислотные свойства. В то же время данный носитель широко применяется в промышленности, сравнительно дешев и неплохо изучен. Кроме того, исследований, посвященных детальному изучению влияния химической природы цеолита на каталитические свойства серебросодержащих систем на его основе, очень мало. Цеолиты относятся к сравнительно инертному типу носителей. Оксид титана уже давно зарекомендовал себя в качестве прекрасного носителя для ряда золотосодержащих катализаторов, однако вопрос, связанный со стабильностью данных систем, до сих пор не решен. В отличие от цеолитов, TiO_2 обладает явно выраженным эффектом сильного взаимодействия металл-носитель и поэтому способен в широких пределах изменять электронное состояние и дисперсность нанесенных металлов.

В качестве модификаторов были выбраны оксиды переходных металлов, имеющих различные донорно-акцепторные свойства – оксиды La, Ce, Fe. Согласно литературным данным и нашим предыдущим исследованиям, данные модификаторы также способны к сильному взаимодействию с нанесенными металлами и изменению их физико-химических характеристик – дисперсности, электронного состояния и др.

Окислительно-восстановительные предобработки в O_2 , H_2 и реакционной смеси, также были призваны изменять электронное состояние нанесенной активной фазы, прежде всего, соотношение различных ионных форм металлов. На этот же фактор влияло и длительное хранение образцов, которое, в случае золота, приводит к дезактивации катализаторов.

Для изучения физико-химических характеристик катализаторов был использован ряд современных методов исследования: РФЭС, РФА, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, электронная микроскопия (сканирующая и просвечивающая), термопрограммированное восстановление, адсорбционно-десорбционные методы (N_2 и NH_3).

Таким образом, сопоставление характера влияния различных факторов на физико-химические и каталитические свойства нанесенных металлов позволяет определить наиболее вероятные активные состояния золота и серебра, а также условия их формирования, стабилизации и генезиса в процессе реакции и хранения.

Целью данной работы является исследование природы активных центров серебро- и золотосодержащих катализаторов в процессах низкотемпературного окисления монооксида углерода и жидкофазного окисления *n*-октанола, выявление закономерностей их формирования и стабилизации в зависимости от условий предварительных обработок, природы носителя и модифицирующей добавки. В рамках достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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 CO 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/TiO₂. Изучена динамика изменения электронных свойств серебра и золота в зависимости от природы носителя и модифицирующей добавки, условий предварительных обработок.

2. Впервые подробно изучена природа и механизм промотирующего действия добавок ряда переходных металлов и условий предварительных обработок на структурные, электронные и каталитические свойства серебра и золота в системах Ag/ZSM-5 и Ag(Au)/M_xO_y/TiO₂. Установлено, что влияние природы носителя, модификатора и атмосферы предварительной обработки, прежде всего, связано с влиянием данных факторов на электронное состояние нанесенных металлов.

3. Установлено, что факторы, преимущественной стабилизирующие одновалентные ионы серебра и золота, улучшают каталитические характеристики исследуемых систем. В случае систем $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ - это модифицирующие добавки оксидов железа и церия; для системы $\text{Ag}/\text{ZSM-5}$ - наименьшая концентрация протонных кислотных 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 $\text{Ag}/\text{ZSM-5}$ и $\text{Ag}(\text{Au})/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ в реакциях низкотемпературного окисления монооксида углерода и жидкофазного окисления 1-октанола. Впервые показана перспективность использования $\text{Ag}(\text{Au})/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ систем в качестве катализаторов процесса жидкофазного окисления 1-октанола. Показана высокая активность и стабильность катализаторов $\text{Ag}/\text{ZSM-5}$ и $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ в процессе низкотемпературного окисления CO .

5. На основе сопоставления результатов физико-химических и каталитических исследований $\text{Ag}/\text{ZSM-5}$ и $\text{Ag}(\text{Au})/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ 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^+ . 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 $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ и $\text{Ag}/\text{ZSM-5}$ для процесса низкотемпературного окисления CO . Данный процесс имеет большое промышленное и экологическое значение.

2. Разработаны новые перспективные каталитические системы на основе $\text{Ag}(\text{Au})/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ 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^+ .

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 «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» № 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 низкотемпературного окисления CO 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Нанесенные золотосодержащие катализаторы

Активность катализаторов на основе наночастиц золота уникальна, данные каталитические системы позволяют работать при температуре окружающей среды и даже ниже, что имеет огромное значение для ряда промышленно важных процессов. Открытие Харуты в восьмидесятых годах прошлого века о том, что золото, нанесенное на оксиды металлов активно при температуре ниже окружающей среды в реакции окисления CO, вместе с работами Хатчингса по гидрохлорированию ацетилена на золоте, нанесенном на углерод открыли новый этап развития гетерогенного катализа - эру “золотого катализа”.

С момента открытия каталитической активности нанозолота, которое произошло почти 20 лет назад, было опубликовано большое количество работ и патентов, что указывает на наличие большого интереса к этой все более многообещающей области катализа, как со стороны теоретиков, так и со стороны промышленников. Нанесенные золотые катализаторы широко используются во многих каталитических реакциях, например, очистка водорода в топливных элементах [1,2], тонкий органический синтез [3,4], контроль загрязнений окружающей среды [5], электрокатализ [6,7], селективное окисление спиртов [8-12], реакции гидрирования [3,12] и многие другие органические реакции [13-21].

1.1.1. Низкотемпературное окисление CO на нанесенных золотосодержащих катализаторах

CO является одним из основных загрязнителей окружающей среды. CO легко соединяется с гемоглобином крови в организме человека, что приводит к повреждению центральной нервной системы или к летальному исходу. Каталитическое окисление монооксида углерода представляет значительный интерес во многих отраслях промышленности, таких как очистка газа в CO₂ лазерах, датчики CO, очищение воздуха в устройствах для защиты органов дыхания, защита окружающей среды от вредных выбросов и т. д. [22].

Открытие Haruta, связанное с тем, что золотые наночастицы, нанесенные на оксиды металлов обладают высокой активностью в реакции окисления CO при низких температурах, стимулировало значительное количество исследований, направленных на понимание природы Au катализаторов. Тем не менее, факторы, определяющие активность

золотых катализаторов в реакции окисления СО и механизм реакции до сих пор до конца не изучен.

Взаимодействие металл-носитель существенно влияет на каталитическую активность нанесенных нанокатализаторов [23, 24], особенно это касается катализаторов на основе Au, которые чувствительны ко многим факторам, таким как: размер наночастиц, валентность золота, методы синтеза и т. д. [25, 26]. Совокупный эффект от перечисленных выше факторов делает каталитический механизм для нанесенных золотых систем довольно сложным. Причина высокой активности нанесенных Au катализаторов все еще остается спорным вопросом.

Размер частиц золота в нанесенных катализаторах варьируется в довольно широком диапазоне. Влияние размера частиц золота в нанесенных катализаторах впервые наблюдал Haruta и его коллеги [27] для Au/Co₃O₄, Au/Fe₂O₃ и Au/TiO₂ катализаторов, это влияние и сейчас активно обсуждается учеными.

Активность катализаторов на основе золота, нанесенного на поверхность оксидных носителей сильно коррелируют с размером наночастиц золота [25,28-44]. Высокодисперсные частицы Au адсорбируют СО более сильно [45]. Goodman и сотрудники достигли максимальной скорости реакции окисления СО на Au/TiO₂ (110) со средним размером частиц золота ~ 3 нм и толщиной двухатомного слоя [34]. Valden и др. [38] наблюдали, что со снижением размера золота от 3,1 до 1,8 нм происходит увеличение энергии связи с СО. Максимальная активность в реакции окисления СО была получена при наименьшем размере частиц золота [42]. Об аналогичном размерном эффекте сообщалось в работе Haruta и соавторов, они исследовали Au/TiO₂ катализаторы [29]; было показано, что размер частиц золота имеет решающее значение для адсорбции и активации молекулярного кислорода [46-49].

Помимо размерного эффекта немаловажным фактором является природа носителя. Рассмотрим два класса наиболее широко используемых носителей: восстанавливаемые металл-оксидные носители (ВМО: Fe₂O₃, CeO₂, TiO₂, Co₃O₄ и т. д.) и невозстанавливаемые оксидные носители (НВО: MgO, Al₂O₃ и т. д.).

Одной из наиболее важных особенностей ВМО является то, что они участвуют в каталитической реакции прямо или косвенно. Как правило, у ВМО две функции: (а) предоставление кислорода или активация кислорода; (б) удаление продукта реакции СО₂ посредством взаимодействия с его поверхностными гидроксильными группами. В системе Au/TiO₂ Haruta [50] предположил, что граница раздела между наночастицами золота и носителем является активным центром в реакции окисления СО, где золото и носитель адсорбируют и активируют СО и О₂, соответственно. Bond и Thompson [51,52]

предположили, что и носитель, и катионное золото играют важную роль в адсорбции и активации O_2 в реакции окисления CO . Guzman и коллеги [53] сообщили, что SeO_2 поставляет кислород в реакции окисления CO . Недавно Li и коллеги [54], изучая реакцию окисления CO на катализаторе Au/FeO_x с помощью *in situ* ИК- CO спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, предоставили первое прямое доказательство, что поверхностный решеточный кислород в FeO_x , расположенный на границе между Au и FeO_x , является активным видом кислорода в реакции окисления CO . Существует общее мнение, что ВМО играют важную роль в снабжении кислородом в низкотемпературном окислении CO . Примером поверхностной ОН группы, участвующей в реакции окисления CO , служит работа Daniells и коллег [55]: они показали, что гидроксильные группы на поверхности катализатора $Au/Fe_5HO_8 \times 4H_2O$ помогают в формировании более стабильного промежуточного бикарбоната, и тем самым способствуют увеличению каталитической активности в окисления CO .

По мнению многих авторов [56-62], низкотемпературное окисление CO на катализаторах $Au/ВМО$ в основном подчиняются механизму Марс-ван Кревелена (Mars-van Krevelen), в котором поверхностный кислород решетки ВМО на границе раздела непосредственно участвует в процессе реакции. Таким образом, увеличение границы раздела между золотом и носителем приводит к более высокой каталитической активности.

Важным фактором, влияющим на размер или форму наночастиц золота, является сила взаимодействия металл-носитель [23, 63]. Как правило, на ВМО носителях наночастицы золота высокодисперсные и имеют полусферическую форму из-за относительно сильного взаимодействия между металлом и носителем. Кроме того, ВМО носитель может также индуцировать деформацию наночастиц золота, особенно на границе раздела между золотом и носителем, что приводит к увеличению каталитической активности [63, 64]. Еще одним важным фактором, который может повлиять на свойства наночастиц золота, является электронный эффект. Было сообщено, что SeO_2 может стабилизировать катионное золото на поверхности за счет привлечения электронов из золота [65], а MoO_x стабилизирует наночастицы, жертвуя свои электроны золоту [66]. Несмотря на противоположно направленный перенос электронов, взаимодействие между золотом и носителем увеличивается в обоих случаях.

В отличие от ВМО носителей, большинство из НВО рассматриваются, как инертные, потому что они не участвуют в активации кислорода. Как правило, реакция окисления CO протекает при более высоких температурах на $Au/НВО$, чем на $Au/ВМО$.

Таким образом, для получения высокоактивных катализаторов на НВО размер частиц золота должен быть очень маленьким [35, 67, 68].

НВО носители гораздо менее эффективны в активации кислорода, чем ВМО. Каталитический механизм окисления СО для Au/НВО несколько отличается от Au/ВМО. Хотя НВО, как правило, рассматривают как “зрителей”, а не участников процесса, перенос электронов между золотом и носителем по-прежнему очень важен [68]. На сегодняшний день многочисленны дискуссии посвящены валентному состоянию золота на поверхности НВО носителей, особенно в случае Au/MgO. Отрицательно заряженные золото было обнаружено на границе между золотом и MgO с помощью *in situ* ИК-СО [69 - 71]. Однако, Frondelius и коллеги [72] наблюдали Au (I) оксид при нормальных условиях на границе раздела плоских золотых нанокластеров и ультратонкой пленки MgO. Гейтс и другие провели серию исследований, касающихся активного состояния золота, нанесенного на MgO, и они предложили, что каталитическая активность в основном определяется положительно заряженным золотом [72, 74]. Даже тогда, когда все золото было восстановлено, оно может быть окислено до Au^{δ+} в ходе реакции окисления СО.

Температура и влажность влияет на каталитическую активность Au/НВО в гораздо большей степени, чем на Au/ВМО. Date и коллеги обнаружили, что некоторое количество воды (~6000 ppm) может значительно повысить каталитическую активность Au/SiO₂ в реакции окисления СО [19]. Они предположили, что влага играет важную роль в содействии активации кислорода и разложению карбоната. Гидроксильные группы или вода, адсорбированная на поверхности, могут значительно улучшить каталитические характеристики нанесенного на Al₂O₃ золота в реакции окисления СО [75].

Чтобы выяснить происхождение уникальной активности нанесенных наночастиц золота были проведены обширные экспериментальные и теоретические исследования. Взаимодействие между золотом и носителем вызывает изменение в электронной структуре Au нанокластеров, что приводит к высокой каталитической активности в реакции окисления СО при низких температурах [28, 31-33, 51, 76, 77]. Несмотря на большое количество исследований, валентное состояние (Au⁰, Auⁿ⁻ или Auⁿ⁺) активного центра Au катализаторов остается спорным вопросом.

Naruta [26] и Campbell [78] предположили, что активными центрами являются мелкие металлические частицы золота. Считается, что активация СО происходит на металлических наночастицах золота, в то время как граница между носителем и золотом является активным центром для кислорода [26]. Goodman и сотрудники использовали Au/TiO₂ (110) в качестве модельной системы и обнаружили, что наличие металлического золота является необходимым условием получения высокой каталитической активности

[34, 35]. Gates и сотрудники сообщили, что катионное Au быстро восстанавливается до Au^0 в $Au/TiO_2/FeO_x$ под воздействием условий реакции окисления CO [79]. Schwartz и другие провели изучение Au/TiO_2 катализаторов с помощью рентгеновской адсорбционной спектроскопии (XAS) и пришли к выводу, что окисленное золото не может выступать в качестве активного центра [80]. Calla и сотрудники, также полагают, что активные катализаторы Au/TiO_2 и Au/Al_2O_3 содержат преимущественно металлическое Au [81].

Отрицательно заряженные частицы золота могут быть образованы при передаче электронов от дефектных центров (например, кислородные вакансии) к наночастицам золота. Теоретические расчеты показали, что атомы золота могут стабилизироваться кислородными вакансиями на поверхности CeO_2 (111) и привлечь избыточные электроны [82]. Как обсуждалось ранее, активные участки могут быть расположены по периметру границы раздела золото-оксид или на Au частицах [78, 83, 84]. Авторами работ [85] была проведена корреляция между активностью Au частиц и поверхностной концентрацией F-центров (дефектов) носителя MgO; результаты показали, что поверхностные F-центры в Au/MgO катализаторах играют очень важную роль в возникновении высокой активности данных катализаторов. Данные спектроскопии потерь энергии электронов высокого разрешения показали, что полоса колебаний $Ti^{4+}-O$ в TiO_x , покрытого золотой пленкой, подтверждает формирование отрицательно заряженного золота за счет переноса заряда от Ti^{3+} к Au [86]. Электронно-насыщенные наночастицы $Au^{\delta-}$ способствуют активизации CO и сильнее адсорбируют O_2 ; активация O-O связи происходит через перенос заряда от Au с образованием супероксо-форм [30, 37]. Кроме того, Mullins и сотрудники показали, что молекулярно хемосорбированный кислород на Au/TiO_2 (110) может вступать в реакцию непосредственно с CO с образованием CO_2 без диссоциации O_2 [87, 88].

О важной роли катионного золота (Au^+ и Au^{3+}) в реакции окисления CO сообщалось в различных исследованиях. По мнению многих авторов, активными центрами в Au катализаторах являются наночастицы AuO_x или катионные частицы [33, 55, 89 - 95]. Lee и Schwank были среди первых, кто полагал, что катионное золото выступает в качестве активных центров в катализаторах Au/MgO и Au/SiO₂ [89]. Bond и Thompson полагают, что атомы золота на периферии границы раздела золото-оксид имеют катионную природу, и именно эти атомы ответственны за активацию молекулярного кислорода в окислительных реакциях [84]. Kobayashi и др. пришли к выводу, что катионное золото является активным центром в реакции окисления CO на катализаторе $Au/Mg(OH)_2$ [90]. Для изучения валентного состояния частиц золота со средним диаметром ~ 3 нм, нанесенных на MgO Guzman и Gates провели серию исследований с

помощью адсорбционной рентгеновской спектроскопии [91] и обнаружили повышенную скорость образования CO_2 с увеличением концентрации Au^+ : В условиях реакции металлическое золото не присутствует, таким образом, авторы пришли к выводу, что катионное золото является активным центром в реакции окисления CO [91, 96]. Hutchings и сотрудники исследовали валентное состояние золота в $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ катализаторах с помощью рентгеновской адсорбционной спектроскопии и мессбауэровской спектроскопии и показали, что наиболее активные катализаторы содержат ионы Au^{3+} [93]. Пестряков и коллеги исследовали природу активного центра в катализаторах Au/SiO_2 и $\text{Au}/\text{модернит}$. Сравнительный анализ каталитических и спектроскопических данных позволил, предположить, что более вероятными активными центрами в реакции низкотемпературного окисления CO являются заряженные кластеры $\text{Au}_n^{\delta+}$ (< 200 °C), в то время как нейтральные наночастицы Au_n являются активными в диапазоне $200 - 400$ °C [97, 98].

Исходя из литературного обзора, можно сделать следующие выводы:

1. Реакционная способность нанесенных золотых катализаторов возрастает с уменьшением среднего размера частиц золота, что приводит к увеличению доли контактного периметра между золотом и носителем и изменению электронной природы пограничных атомов золота, соответственно, природа носителя играет важную роль в формировании определенного состояния золота на его поверхности.

2. Каталитически активные участки в $\text{Au}/\text{ВМО}$ в основном расположены на границе раздела золото-носитель, где CO и O_2 адсорбируются, активируются и реагируют. За счет таких факторов, как размер и структура частиц золота, морфология (например, форма или размер) носителя можно увеличить периметр взаимодействия золота и носителя и тем самым значительно повлиять на каталитическую активность катализаторов. Каталитическая активность золота, нанесенного на НВО носители, в основном обусловлена низкокоординированными атомами золота. Несмотря на то, что НВО носители не имеют активного решеточного кислорода, в отличие от ВМО носителей, гидроксильные группы или дефекты на границе раздела играют важную роль в активации кислорода в $\text{Au}/\text{НВО}$ катализаторах.

3. Несмотря на большое количество публикаций посвященных изучению механизма формирования и природы активных центров в золотосодержащих системах, этот вопрос все еще является предметом многочисленных дискуссий. Ряд авторов предполагает, что активными центрами являются частицы металлического золота, тогда как другие исследователи доказывают активность ионных состояний, также существуют

работы, в которых ответственность за возникновение уникальных каталитических свойств, приписывают частично отрицательно заряженному золоту.

1.1.2. Жидкофазное окисление спиртов на нанесенных золотосодержащих катализаторах

Селективное окисление спиртов является одним из важнейших процессов в основном и тонком органическом синтезе. Годовой объем производства карбонильных соединений составляет более 107 тонн, и многие из этих соединений получают окислением спиртов [99]. Традиционные жидкофазные методы получения карбонильных соединений основаны на использовании стехиометрических окислителей, в основном это оксиды переходных металлов и их соли, галогенсодержащие соединения, использование которых приводит к образованию большого количества нежелательных субпродуктов и отходов, что весьма нежелательно с экологической точки зрения. Основываясь на принципах “зеленой” химии, большое количество исследований было направлено на разработку новых каталитических процессов с использованием нетоксичных окислителей, или так называемых “чистых” окислителей. Количество работ по каталитическому селективному окислению спиртов возросло почти в десять раз за последние годы.

Большинство из исследований посвящено изучению процессов окисления активированных спиртов, таких как аллиловые, бензильные и полифункциональные, и гораздо меньше изучению процессов окисления алифатических спиртов (алканола).

По сравнению с другими благородными металлами, такими как Pt и Pd, нанесенные золотые катализаторы, проявляют более высокую активность и более высокую селективность в реакциях селективного жидкофазного окисления, за счет этого они привлекают огромный интерес ученых [8, 10, 100 - 103]. Активность катализаторов на основе золота в значительной степени зависит от размера и формы наночастиц золота, а также от природы носителя и от характера взаимодействия между наночастицами золота и носителем [104 - 106].

Первая статья Л. Прати и М. Росси [107] в 1997 г. о селективном аэробном окислении диолов до гидроксикислот открыла новое и весьма успешное направление использования наночастиц золота в жидкофазном аэробном окислении. Окислению спиртов и полиолов посвящены несколько обзоров [8, 108, 109].

Richards и его коллеги [110] сообщили о жидкофазном окислении бензилового спирта на наночастицах золота, нанесенных на мезопористый оксид кремния. При использовании 0,5% катализатора была достигнута высокая селективность (100%) в

отношении бензальдегида, но конверсия была довольно низкой (6,4%). С увеличением загрузки катализатора (10%), конверсия была увеличена до 57,7%, но при этом селективность по бензальдегиду снизилась (74,3%). Интересно, что при загрузке катализатора 1,5%, конверсия достигла 99% при этом селективность по бензальдегиду составила 79%. Fan и его коллеги [111] получили золотой катализатор, используя метод контролируемого осаждения с мочевиной, в качестве носителя они использовали β -MnO₂ наностержни; для сравнения результатов они также нанесли золото на коммерческий MnO₂. При нанесении золота на MnO₂ наностержни селективность по бензальдегиду составила 98,6% с конверсией 40,7% по сравнению с катализатором, в котором в качестве носителя использовали коммерческий MnO₂, максимально достигнутая конверсия составила 13,6% с почти той же селективностью. Также они подготовили серию катализаторов с использованием полиморфных оксидов галлия в качестве носителей [112]: Au/ α -Ga₂O₃, Au/ β -Ga₂O₃ и Au/ γ -Ga₂O₃. Максимальную активность показал Au/ γ -Ga₂O₃, конверсия составила 40% с селективностью по бензальдегиду более 97%. Также они подготовили серию нанесенных золотых катализаторов [113] на бинарных мезоструктурированных оксидах (Ga₃Al₃O₉, Ga₄Al₂O₉ и Ga₂Al₄O₉); для сравнения были приготовлены катализаторы с использованием γ -Ga₂O₃ и γ -Al₂O₃. Наилучшие результаты были достигнуты на Au/Ga₃Al₃O₉ (конверсия 90% с селективностью по бензальдегиду > 99%).

Naп и коллеги [114] разработали новый метод синтеза наночастиц золота, нанесенных на поли(о-фенилендиамин) (ПОФДА). Размер наночастиц можно легко варьировать в диапазоне 3 - 15 нм путем изменения концентрации соли металла. ПОФДА стабилизировал наночастицы золота с одновременным их восстановлением. Реакцию окисления бензилового спирта проводили при комнатной температуре, единственным продуктом была бензойная кислота. Tsukuda и коллеги [115] получили Au нанокластеры (Au₁₁) с размером около 1 нм на поверхности мезопористого оксида кремния (SBA-15). Полученные катализаторы использовали для окисления бензилового спирта с H₂O₂ в качестве окислителя. Реакцию проводили в микроволновой печи при 60 °С, конверсия составила 100% с 91% селективности по бензойной кислоте.

Choudhary и другие [116] изучали жидкофазное окисление бензилового спирта до бензальдегида с использованием наночастиц золота, нанесенных на оксиды металлов в сочетании с трет-бутилгидропероксидом (TiO₂, MnO₂, Fe₂O₃, CoO_x, NiO, CuO, ZnO, ZrO₂ и т.д.). Результаты показали, что Au/TiO₂, полученный методом гомогенного осаждения, обладает наибольшей активностью среди исследуемых катализаторов.

Au наночастицы, нанесенные на Ni-Al двойные слоистые гидроксиды (ДСГ) [117, 118], оказались эффективными гетерогенными катализаторами процессов селективного окисления спиртов до соответствующих альдегидов или кетонов без участия оснований, с использованием O_2 в качестве единственного окислителя. Наличие слабых основных свойств у носителя позволило проводить процесс без введения оснований. Что еще более важно, в отличие от Al_2O_3 , который относится к невозстанавливаемым типам носителей, которые по мнению многих авторов не участвуют в каталитическом процессе, Ni-Al-ДСГ проявляет окислительно-восстановительные свойства, и тем самым активно участвует в переносе электронов, за счет наличия Ni^{2+} . Преобладание основных или кислотных свойств зависит от соотношения Ni/Al в Ni-Al-ДСГ, таким образом, регулируя соотношение Ni/Al можно достичь оптимального синергетического эффекта между наночастицами золота и носителем, что в свою очередь повлияет на активность данного катализатора.

Авторы работы [119] исследовали реакцию этерификации с использованием катализаторов на основе наночастиц золота, нанесенных на оксиды металлов (CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3). В качестве окислителя использовали кислород, реакцию проводили при атмосферном давлении и комнатной температуре. Наилучшие результаты были получены при использовании Au/CeO_2 и Au/ZrO_2 катализаторов. Катализаторы были охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Было установлено, что наночастицы золота равномерно распределены по поверхности носителя; никаких изменений химического состава носителя и наночастиц золота не было обнаружено после того, как катализаторы были использованы повторно 10 раз. На основе каталитических и физико-химических данных, авторы работы предположили, что в качестве активных центров выступает Au^{3+} .

Yu и коллегами [120] были разработаны различные Au/C (где C - это восстановленный оксид графена (ВОГ), активированный уголь (АУ) и графит (Г)) катализаторы с использованием метода золь-иммобилизации. Было установлено, что каталитическая активность Au/C катализаторов сильно зависит от природы носителя. Исследуемые каталитические системы, в зависимости от проявляемой ими активности в реакции окисления бензилового спирта, можно расположить в следующий ряд: $Au/ВОГ > Au/АУ > Au/Г$. По мнению авторов, наилучшие каталитические свойства Au/ВОГ связаны с наличием на поверхности ВОГ O-содержащих функциональных групп. Они полагают, что в качестве активных видов золота выступают металлические наночастицы золота.

Для окисления фенолэтанола, бензилового спирта был использован нанопористый золотой катализатор, который можно использовать повторно несколько раз без выщелачивания и потери каталитической активности [121]. Реакция на таких катализаторах протекает без добавления оснований, лигандов, стабилизаторов, которые затрудняют процессы фильтрации и центрифугирования.

Жидкофазное окисление салицилового спирта в мягких условиях исследовали на Au/Fe₂O₃ [122]. Окисление салицилового спирта до салицилового альдегида в качестве основного продукта реакции происходит в случае низкого содержания золота. Увеличение процентного содержания золота ведет к увеличению селективности по салициловой кислоте. Если же в качестве растворителя использовать бензол, то процент золота в катализаторе не влияет на селективность катализатора.

Золото, нанесенное на пористый носитель MgAl₂O₄, было исследовано в реакции селективного окисления этанола [123, 124]. Данный тип носителя имеет два преимущества – устойчив при высоких давлениях и неактивен в окислительно-восстановительных процессах. Размер частиц золота (3-6 нм) одинаков как до начала реакции, так и после, что свидетельствует об отсутствии такого неблагоприятного фактора, как агрегация частиц.

Путем пропитки оксидов Fe₂O₃, ZnO, CaO и Al₂O₃ раствором HAuCl₄ авторами были получены золотые катализаторы, которые были протестированы в реакции селективного окисления салицилового спирта [125]. Каталитическая активность в этой реакции, по мнению авторов, определялась основностью носителя и располагалась в следующем порядке: Au/Al₂O₃ < Au/ZnO < Au/Fe₂O₃ < Au/CaO. Основным продуктом реакции, полученным при использовании всех изучаемых катализаторов, был салициловый альдегид (селективность на Fe₂O₃ и CaCO₃ более 85%, на Al₂O₃ и ZnO – более 90%).

Серия золотых катализаторов, нанесенных на оксиды U₃O₈, MgO, Al₂O₃ и ZrO₂, была протестирована в реакции окисления бензилового спирта; оказалось, что все исследуемые катализаторы селективны по альдегиду и пригодны для повторного использования, а также исключают необходимость использования растворителей для данной реакции [126]. По активности изучаемые катализаторы можно расположить в следующем порядке: Au/U₃O₈ (50.4%) > Au/Al₂O₃ (44.8%) > Au/ZrO₂ (44.1%) > Au/MgO (43.9%). В дальнейших работах [127, 128] было изучено влияние таких факторов, как размер частиц, метод приготовления, процентное содержание золота, температура прокаливания, а также условий реакции (время реакции, температура, наличие растворителя) на активность и селективность катализатора Au/U₃O₈. Высокая конверсия бензилового спирта и селективность по бензальдегиду наблюдалась в случае большего

процентного содержания золота при условии высокой дисперсности золота (авторы приводят размер 12,2 нм). Отсутствие растворителя также благоприятно повлияло на эти характеристики.

Интересный способ приготовления золотых катализаторов описан в работе [129]. Авторами было предложено смешение в твердом виде различных типов пористого полимера (PCP), углерода, оксидов кремния с летучим органическим комплексом, содержащем золото Me_2Au (ацетилацетонат) в агатовой ступке при комнатной температуре в течении 20 минут, затем катализатор обрабатывали в смеси водорода и азота при температуре 120°C в течении 2 часов. Для сравнения аналогичный катализатор Au/PCP был приготовлен методом осаждения из водного раствора, содержащего HAuCl_4 и NaBH_4 . Использование метода твердофазного смешения позволило получить более мелкие наночастицы золота (2,2 нм), и даже 1,5 нм, что зависело от выбранного типа полимера (его пористости и размера пор). При сравнении каталитической активности золота, нанесенного на полимер, с катализаторами, где в качестве носителя использовали углерод и оксид кремния, оказалось, что его активность и селективность выше. Этот факт авторы объяснили тем, что поверхность золотых кластеров на полимере является достаточно активной для адсорбции спирта и формирования связи Au-алкоголят без создания щелочной среды или отрицательно заряженного адсорбированного кислорода. Это означает, что полимер может влиять на электронное состояние золота, чего нельзя сказать об углероде или оксиде кремния. Au/PCP активен также в реакции окисления 1-фенилэтанола.

Для окисления широкого ряда спиртов (бензиловый спирт, 1-фенилпропанол, нерол, ментол, изоборнеол и др.) оказался эффективным гетерогенный катализатор, приготовленный методом осаждения золотых наночастиц на оксид магния [130]. Например, в случае окисления изоборнеола селективность по карвону составила 100%, а конверсия спирта – 98%. Продукты окисления этих спиртов нашли широкое применение в фармацевтической и парфюмерной промышленности. Средний размер наночастиц золота в данном катализаторе – 3,4 нм.

0,3% Au/Si-Ti (молярное отношение 35) [131] был использован в реакции окисления бензилового спирта. Возможность многократного использования, долговечность, высокая активность (67%) и селективность по бензальдегиду (84%) позволили авторам рекомендовать этот катализатор для промышленного использования.

Традиционно принято считать, что такие оксиды, как Al_2O_3 и SiO_2 не пригодны для получения высокоактивных золотых катализаторов. Но в последнее время интерес к этим оксидам возрос, благодаря появлению ряда мезопористых оксидов алюминия и кремния,

которые, как оказалось, довольно активны в реакции селективного окисления бензилового спирта [132, 133]. Благодаря наличию мезопор удалось получить высокодисперсные наночастицы золота (около 2 нм), которые, по всей видимости, и способствовали увеличению активности по сравнению с традиционным Al_2O_3 [132]. В данной работе прослеживается зависимость селективности по бензальдегиду от размера частиц золота: при размере 1-2 нм селективность составляет 99%, увеличение размера до 6-8 нм заметно повлияло на селективность – 25%. Помимо того, что мезопористый оксид кремния зарекомендовал себя в качестве носителя для приготовления высокоактивных катализаторов для окисления CO и других реакций [134 - 136], золото, нанесенное на такой носитель, оказалось каталитически активным в реакции жидкофазного окисления бензилового спирта. В случае мезопористого SiO_2 размер наночастиц золота составил 4-5 нм, что благоприятно повлияло на каталитические свойства данного образца и указывает на тот факт, что наночастицы находятся внутри носителя, который представляет собой трубочки диаметром 5 нм. Исходя из этого, можно утверждать, что данный носитель позволяет контролировать размер частиц золота, что является важным фактором в катализе, протекающем как в газовой, так и в жидкой фазе [137].

Металлоорганические структуры, подобные цеолитам (MOFs), использовались авторами [138] в качестве носителей для золотых катализаторов, используемых в реакциях окисления широкого ряда спиртов. К достоинствам таких катализаторов можно отнести высокую активность в реакции в отсутствие воды или основания, устойчивость к агрегации металла и выщелачиванию.

На примере окисления бензилового спирта было показано, что добавление второго металла к золоту существенно влияет не только на его активность [139], но и на селективность. К примеру, добавление палладия к золоту, нанесенному на оксиды TiO_2 , MgO , ZnO , Nb_2O_5 и углерод, позволяет направить реакцию по второму пути – диспропорционирование двух молекул бензилового спирта и образованию равных количеств бензальдегида и толуола [140]. Активность золотых катализаторов в этой реакции зависела от используемого носителя ($\text{C} > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2 > \text{MgO} = \text{ZnO}$), размер частиц при этом для каждого носителя был практически одинаков 4-5 нм. Интересен тот факт, что тенденция к спеканию прямо противоположна ($\text{MgO} = \text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{C}$). Данные биметаллические системы также показали хорошую активность в реакции окисления кротилового спирта [141].

Окисление этанола [142] изучалось на катализаторе, содержащем 1% золота, нанесенного на оксиды TiO_2 , Al_2O_3 и ZnO . Лучшие результаты (конверсия этанола 90%, селективность к уксусной кислоте более 95%) были получены на TiO_2 и ZnO .

Используя метод осаждения, были получены золотые катализаторы на трех разных видах аморфного галлия (α -, β -, и γ -Ga₂O₃) [112]. Каталитическое поведение данных систем изучалось авторами на примере жидкофазного окисления бензилового спирта. Только в случае Au/ γ -Ga₂O₃, удалось получить 100% конверсию бензилового спирта и селективность порядка 98%. Немаловажно, что катализатор сохранял свою активность даже после 4-х кратного использования.

Группой П. Хайдера [143, 144] изучались каталитические свойства золота, нанесенного на смешанные оксиды, в реакции окисления 1-фенилэтанола. Смешанные оксиды (Cu_aMg_bAl_cO_x, Mg₃AlO_x и CuO–CeO₂) готовили методом пиролиза. Изучение таких сложных по составу катализаторов позволило сделать вывод, что металлическое золото Au⁰ является активной центром в реакциях аэробного окисления спиртов. В случае, когда золото было нанесено на оксид церия (Au/CeO₂) со временем наблюдался спад активности из-за невозможности быстрого восстановления золота.

1.1.2.1. Окисление *n*-октанола

Устойчивый рост населения, а также экспоненциальный рост качества жизни привели к увеличению спроса на топливо и химическое сырье. В настоящее время основным сырьем для их производства является нефть. Экологические проблемы, вместе с необходимостью снижения зависимости общества от нефти, и вызвали огромный интерес к биомассе в качестве источника для производства химических веществ. Промышленное применение сырья из возобновляемых источников требует разработки новых процессов, особенно это важно для переработки отходов некоторых секторов экономики (например, лесного хозяйства, сельского хозяйства и бумажной промышленности). Селективное окисление жирных спиртов (одноатомные алифатические спирты с шестью или более атомами углерода), которые в больших количествах присутствуют в отходах лесного хозяйства, сельского хозяйства и бумажной промышленности, позволит использовать их в качестве нового ресурса для получения нужных альдегидов, кетонов, эфиров и жирных кислот, которые являются ценными промежуточными продуктами для химической, фармацевтической и агрохимической промышленности.

Одноатомные алифатические спирты с шестью или более атомами углерода, также их еще называют жирными спиртами, исторически в основном получали из жиров, масел и восков [145], хотя в настоящее время их также получают путем химического синтеза. Жирные спирты также присутствуют в отходах лесного хозяйства, например в коре бука

или Дугласовой пихты, в талловом масле, в качестве субпродукта при получении целлюлозы (крафт-процесс), главным образом, при переработки хвойных деревьев [146], также они присутствуют и в недревесных растениях, таких как лен, пенька, сизаль и абака [147]. Селективное окисление этих спиртов может позволить использовать их в качестве нового ресурса для производства соответствующих альдегидов, кетонов, эфиров и жирных кислот, которые являются ценными промежуточными продуктами для химической, фармацевтической [148] и агрохимической промышленности. Например, бегеновая кислота ($C_{22}H_{43}O_2$) используется в косметологии, кондиционерах для волос и кремах, из-за ее высокой смачиваемости [149], и лигноцериновая кислота ($C_{24}H_{48}O_2$) используется в фармацевтической [150] и в качестве добавок к пищевым продуктам [151].

В настоящее время натуральные жиры и масла являются основным источником жирных кислот. Они входят в состав триглицеридов и имеют четное число атомов углерода с длиной цепи в диапазоне дизельного топлива, что объясняет огромные усилия, связанные с переработкой жиров в топливо [152]. Следует отметить, однако, что: (а) преобладающее количество технически доступных триглицеридов состоит в основном из C_{16} и C_{18} жирных кислот [145]; и (б) жирные кислоты с двадцатью или более атомами углерода, крайне редко встречаются в природе. Разработка новых способов их производства будет иметь большой прикладной интерес.

Многие альдегиды и кетоны с линейной насыщенной цепью присутствуют в натуральных продуктах (эфирные масла и плоды растений). Примерами таких ‘пахучих’ альдегидов являются: н-валеральдегид (C_5) (мускус, травы), н-октаналь (лимонное масло, лимонграссовое масло), н-нонаналь (мандарин, фиалковый корень), каприновый альдегид (C_{10}) (сладкий апельсин, лимонграсс, мандарин, кориандр), н-додеканаль (масло белой пихты, лимон), н-тетрадеканаль (бразильская пальмароза, сосны), н-гексадеканаль и н-октадеканаль, а также не встречающиеся в природе с нечетным числом атомов углерода н-гептаналь, н-ундеканаль и н-тридеканаль [153]. Эти “пахучие” альдегиды заметно влияют на характер духов или композиций, в которые они включены. При получении чистота альдегидов или кетонов является определяющим фактором, так как присутствие неприятных побочных запахов в результате наличия побочных продуктов, образующихся в процессе синтеза, может сделать их использование в парфюмерных композициях совершенно недопустимым. Таким образом, развитие способов получения данных альдегидов с минимальным выходом нежелательных побочных продуктов является очень важной задачей.

Восковые эфиры (сложные эфиры, образованные из длинноцепочечных жирных кислот и спиртов), имеют множество применений во многих отраслях промышленности

(смазочные материалы для высоких давлений, смазочное масло для гидравлических систем, а также в фармацевтической, косметической и кожевенной промышленности). Например, миристилмирилат является смягчающим веществом, используется в производстве лосьонов и кремов. Восковые эфиры широко распространены в природе [154], но достаточно в низких концентрациях.

Селективное окисление жирных спиртов является наиболее перспективным путем получения альдегидов, кетонов, эфиров и жирных кислот с длинной цепью или нечетным числом атомов углерода.

Физические свойства первичных жирных спиртов, приведены в таблице 1. Как видно из данных приведенных в таблице, температуры плавления и кипения постепенно возрастают с увеличением числа атомов углерода в цепи, а растворимость в воде уменьшается экспоненциально [155]. С увеличением числа атомов углерода также увеличивается вязкость: 8.4, 13.8, 18.8 и 53 сП при 20 °С для спиртов с числом атомов углерода 8, 10, 12 и 16, соответственно. Химическая инертность вместе со специфическими физическими свойствами накладывают определенные ограничения на выбор условий проведения процесса окисления.

С одной стороны, высокие температуры кипения делают непрактичным и энергозатратным проведение процесса в газовой фазе. С другой стороны, высокие температуры плавления (и высокая вязкость) приводят к необходимости проводить процесс окисления при более высоких температурах. Гидрофобность алифатических спиртов с длинной цепью (и продуктов их окисления) затрудняет использование воды в качестве растворителя. Ограниченная растворимость в воде, может быть преодолена при использовании соразтворителя (эфиры с общей формулой $R_1O(CH_2CH_2O)_nR_2$, где $n = 1 - 4$, а R_1 и R_2 алкильные радикалы с 1 - 4 атомами углерода). К примеру, аэробное окисление 1-октанола с использованием коммерческого катализатора 5%Pt/C приводит к образованию каприловой кислоты с 77,4% выходом при растворении в диметиловом эфире диэтиленгликоля, в то время как в воде выход составляет только 1% при тех же условиях реакции [158].

При использовании органических растворителей возникает проблема с полярными или растворимыми в воде окислителями, такими как перекись водорода. Высшие спирты растворимы в низших спиртах, в диэтиловом эфире и петролейном эфире, но низшие спирты не могут быть использованы в качестве растворителей из-за их более высокой реакционной способности в реакциях окисления, они будут конкурировать с желаемой реакцией, что в итоге это приведет к образованию нежелательных продуктов, а в дальнейшем к трудностям, связанным с разделением и очисткой. Использование

кислорода или воздуха в качестве окислителей (аэробное окисление) может привести к возникновению риска воспламеняемости, это накладывает дополнительные ограничения на выбор растворителя, он должен быть инертным в условиях реакции.

1-октанол является представителем длинноцепочечных алифатических спиртов или так называемых жирных спиртов. Химическая активность данных спиртов значительно ниже, чем у бензильных, аллильных или функционализированных спиртов, и понижается с увеличением числа атомов углерода в цепи. 1-октанол часто используется в качестве модельного спирта для оценки реакционной способности спиртов данного класса, а также для оценки активности различных катализаторов в реакции селективного жидкофазного окисления спиртов.

Большинство работ по жидкофазному окислению 1-октанола посвящено изучению каталитических систем на основе благородных металлов: Ru [157 - 160], Pd [160 - 163], Pt [164 - 166], Au [138, 162, 167 - 173]; также существует ряд исследований, в которых в качестве катализаторов использовали системы, в состав которых не входят благородные металлы [158, 160, 187, 174 - 178].

Удивительно высокая активность наночастиц золота вызвала огромный интерес ученых к катализаторам на их основе. На сегодняшний день данные каталитические системы являются наиболее широко изучаемыми для жидкофазного аэробного окисления всех видов спиртов [100, 179 - 182]. Рассмотрим более подробно жидкофазное окисление 1-октанола с использованием катализаторов на основе золота.

Массивное золото (золотая сетка или позолоченная медь) катализирует газофазное аэробное окисление 1-октанола с выходом альдегида 82,8% (конверсия 91,5%) при 340 °C [153]. Для сравнения, наноразмерные золотые катализаторы могут катализировать эту реакцию в жидкой фазе в мягких условиях при $T = 60-100\text{ °C}$ и при низких давлениях кислорода.

Группа Prati сообщала, что золото, нанесенное на активированный уголь (1 мас% Au/AУ катализатор), оказалось неактивно в реакции окисления 1-октанола с использованием либо толуола, либо воды в качестве растворителя, в условиях реакции, при которых Pd или Pt показали умеренную активность с использованием воды в качестве растворителя [165]. Однако, добавление сильного основания (1 экв. NaOH) значительно увеличивает активность Au/AУ катализатора, в качестве основного продукта образуется октаноат натрия ($S_{\text{кислота}} = 87\%$ при $C_{\text{октанол}} = 20\%$) [168].

Катализаторы на основе золота, нанесенного на оксиды металлов оказались более активными и селективными в реакции окисления октанола ($S_{\text{альдегид}} = 99\%$) с использованием кислорода в качестве окислителя. Например, Au/ γ -Ga₂O₃ дает $Y_{\text{альдегид}} =$

45% (растворитель мезитилен, $T_{\text{реакции}} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, в течении 2,5 ч) [112], 1 мас.% Au/Ga₃Al₃O₉ дает $Y_{\text{альдегид}} = 23\%$ и Au нанесенное на MIL-101 (Cr-содержащий металлоорганический каркас, Cr₃(F,OH)O[(O₂C)-C₆H₄-(CO₂)₃]) дает $Y_{\text{альдегид}} = 38\%$ (растворитель толуол, $T_{\text{реакции}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, в течении 3 ч), в то время как 6 вес.% Au/SiO₂ дает $C_{\text{октанола}} = 40\%$, но в этом случае альдегид не является основным продуктом ($S_{\text{альдегид}} = 17\%$) [183].

В отсутствие растворителя золото, нанесенное на углерод, оксид кремния или оксид титана неактивно в окислении 1-октанола, в то время как нанесенное на CeO₂ или Fe₂O₃ проявляет низкую активность ($C_{\text{октанола}} \leq 1,5\%$), при этом образуются альдегид и эфир ($T_{\text{реакции}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 2 \text{ бар}$, $t = 3 \text{ ч}$) [169].

В работе [170] авторы изучали окисление 1-октанола с использованием 5 мас.% Au/Fe₂O₃ в качестве катализатора, реакцию проводили без растворителя при умеренном давлении кислорода (2 бар). В качестве продуктов реакции были получены альдегид и эфир практически с равной селективностью. Золото, нанесенное на β-MnO₂ наностержни, выступало в качестве катализатора реакции окисления 1-октанола. Основным продуктом реакции был эфир с 88% селективностью при конверсии 20%, другим продуктом реакции был альдегид ($P(\text{O}_2) = 3 \text{ бар}$, $T_{\text{реакции}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 8 \text{ ч}$) [171].

Использование оснований требует дальнейшего обезвреживания образующихся карбоксилатов сильными кислотами, в результате образуется большое количество отходов неорганических солей. В соответствии с принципами «зеленой химии» это обуславливает необходимость проведения каталитического процесса окисления спиртов без использования оснований. Группа Prati была первой, кто сообщил об окислении 1-октанола без использования оснований на золоте, нанесенном на наноразмерный NiO, с образованием октановой кислоты при умеренной конверсии, но с низкой селективностью (31%) [184].

Недавно Haruta и коллеги сообщили об окислении 1-октанола (в воде) без использования оснований на золоте, нанесенном на NiO и CeO₂. Было установлено, что селективность по тому или иному продукту зависит от природы носителя, при использовании Au/NiO основным продуктом была кислота, в случае Au/CeO₂ - эфир [162].

Таблица 1 Физические свойства жирных спиртов

формула	Тривиальное название	Наименование по номенклатуре IUPAC	Молярная масса, г/моль	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	растворимость					
						H ₂ O	этанол	эфир	ацетон	бензол	хлороформ
C ₈ H ₁₈ O	Каприловый спирт	Октанол	130.2	-14.8	195.2	н	ср	ср			
C ₁₀ H ₂₂ O	Каприновый спирт	Деканол	158.2	6.9	231.1	н	ср	ср	ср	ср	ср
C ₁₂ H ₂₆ O	Лауриловый спирт	Додеканол	183.3	23.9	260.0	н	р	р		р	
C ₁₄ H ₃₀ O	Миристиловый спирт	Тетрадеканол	214.4	38.2	287.0	н	хр	хр	хр	хр	хр
C ₁₆ H ₃₄ O	Цетиловый спирт	Гексадеканол	242.4	49.2	312.0	н	мр	хр	р	хр	хр
C ₁₈ H ₃₆ O	Стеариловый спирт	Октадеканол	270.5	57.9	335.0	н	р	р	мр	мр	
C ₂₀ H ₄₂ O	Арахидиловый спирт	Эйкозанол	298.6	65.4	356.0	н	мр		хр	р	мр
C ₂₂ H ₄₆ O	Бегениловый спирт	додекозанол	326.6	75.5		н	хр	ср			р
C ₂₄ H ₅₀ O	Лигноцерилловый спирт	тетракозанол	354.7	77.0							
C ₂₆ H ₅₄ O	Церилловый спирт	гексакозанол	382.7	80.0		н	р	р			

н – нерастворимый; мр – малорастворимый; ср – среднерастворимый; р – растворимый; хр – хорошо растворимый

Они предложили два реакционных пути, которые могут привести к образованию эфира: первый похож на предлагаемый для Pd катализатора (Схема 1) [160], они предположили, что этот путь реализуется при использовании Au/NiO катализатора; второй, в котором первоначально образованный октаналь взаимодействует с 1-октанолом с образованием полуацетала, дальнейшее окисление приводит к образованию эфира (схема 2) [162]; по мнению авторов, этот путь реализуется при использовании Au/CeO₂.

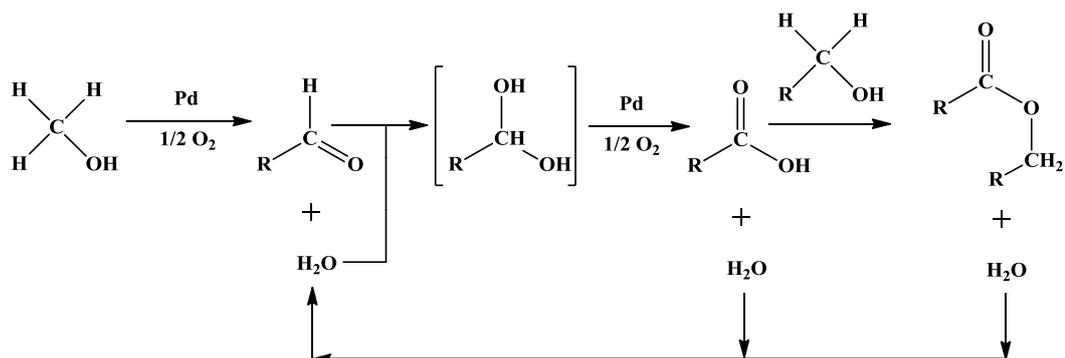


Схема 1 Образование кислоты и побочных продуктов при окислении 1-октанола

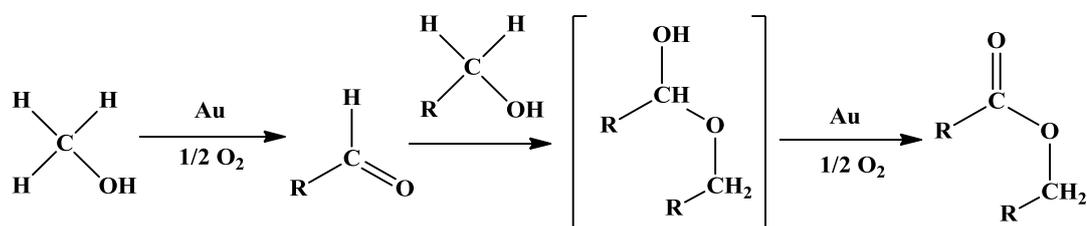


Схема 2 Образование эфира через полуацеталь

Недавние исследования показали, что 1-октанол может быть окислен при нормальном давлении и в отсутствие основания, с использованием гептана в качестве растворителя, используя катализатор Au/CeO₂-Al₂O₃; конверсия составила 62%, T_{реакции} = 80 °C в течении 6 ч с образованием альдегида (S_{альдегид} = 50 - 70%) и эфира (S_{эфир} = 30 - 45%) (спирт/металл = 100, расход O₂ = 30 мл/мин; P (O₂) = 1 бар) [185]. В работе [186] авторы показали, что природа носителя сильно влияет на активность и селективность золотых катализаторов в процессе окисления 1-октанола. Модифицирование HMS (гексагональный мезопористый оксид кремния) оксидами Ce и Fe приводит к значительному увеличению каталитической активности по сравнению с немодифицированным образцом. По словам авторов это связано с более сильным

взаимодействием наночастиц золота и носителя в модифицированных образцах, что приводит к образованию положительно заряженных кластеров золота хорошо стабилизированных оксидной фазой; и именно эти заряженные кластеры и отвечают за возникновение активности. Наилучшие результаты были получены с использованием Au/Ce/HMS катализатора при атмосферном и $T_{\text{реакции}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, в качестве растворителя использовали гептан, основным продуктом был альдегид с 65 % селективностью при конверсии 80%.

Только в нескольких из перечисленных выше работах уделяется внимание изучению природы активных центров золотых катализаторов [162, 171, 184, 186]. В работе [171] авторы обнаружили наличие двух состояний золота Au^0 и Au^{3+} на поверхности $\beta\text{-MnO}_2$. Дальнейшие исследования показали, что в самом активном образце 5%Au/ $\beta\text{-MnO}_2$ золото находится преимущественно в окисленном виде, они предположили, что именно это состояние золота является активным центром в процессе жидкофазного окисления 1-октанола, также они подчеркнули, что немаловажным является наличие кислородных вакансий. В работе [184] на основании данных РФЭС и ИК CO, до проведения реакции на поверхности NiO золото было обнаружено в металлическом состоянии, после проведения реакции окисления кроме металлического золота на поверхности также сформировались центры, имеющие частично положительный заряд. Это позволило авторам сделать вывод, что именно частично окисленное золото выступает в качестве активного центра. Nagata и коллеги [162] при изучении золота, нанесенного на NiO и CeO₂ в качестве катализаторов процесса окисления 1-октанола, предполагают, что в обоих случаях активным центром является металлическое золото.

Исходя из выше сказанного, можно сделать следующие выводы:

1. Алифатические спирты относятся к менее активному типу спиртов и их реакционная способность уменьшается с увеличением длины углеродной цепи [165, 173]. Физические свойства высших спиртов (температура кипения, растворимость) определяют необходимость в проведении процесса в жидкой фазе. Температура реакции обычно достаточно умеренная (60-130 °C), выбор данного интервала температур связан с физико-химическими свойствами спиртов и растворителей.

2. Каталитическое окисление жирных спиртов может быть проведено и без растворителя, но это ограничивает температурный диапазон и гибкость контроля селективности. Выбор растворителя не является тривиальным вопросом: помимо ограничений в выборе диапазона температур реакции, растворитель может влиять и на каталитическую активность или даже (в случае воды) принимает участие в реакции [172]. Идеальный растворитель должен быть растворим в водных и органических средах,

например диметиловый эфир диэтиленгликоля или его производные. Тем не менее, на практике данный тип растворителя используется очень редко, за исключением ферментативных реакций. В большинстве случаев сочетание катализатора и растворителя, определяет каталитическую активность, а также селективность. Таким образом, выбор соответствующего растворителя зависит от каталитической системы и желаемого продукта.

3. Выбор окислителя зависит от используемого катализатора, и многие каталитические системы позволяют использовать, так называемые “чистые” окислители (H_2O_2 , O_2 , воздух).

4. В процессе жидкофазного аэробного окисления были исследованы гетерогенные катализаторы различной природы: в основном благородные металлы, нанесенные на инертные (невосстанавливаемые) или восстанавливаемых оксиды, а также оксиды металлов нанесенные на массивные, мезопористые или инертные оксидные носители, гетерополисоединения, и полимерные комплексы. Нет четкой зависимости между типом катализатора (оксид, металл и т. д.), его активностью и селективностью.

5. Проблема селективности является довольно сложной. Кроме кинетических параметров (давление, температура, время реакции и степень конверсии), основными факторами, определяющими распределение продуктов, являются природа катализатора (активный компонент и носитель), растворитель, а также присутствие или отсутствие основания. На практике хорошей селективности можно добиться при правильном сочетании каталитической системы и растворителя. Предполагают два пути протекания реакции окисления 1-октанола: 1) когда реакция протекает последовательно, сначала образуется альдегид, затем кислота, а после этого эфир (схема 1); 2) образование эфира происходит, минуя стадию образования кислоты (схема 2). Протекание реакции по тому или иному маршруту зависит от свойств катализатора.

6. Практически во всех вышперечисленных работах обсуждается вопрос влияния на активность и селективность таких факторов как: природа окислителя, растворителя, катализатора, а точнее его состав (активный компонент и носитель), концентрация активного компонента, время реакции и температуры. И практически не затронут вопрос о природе активного центра золотых катализаторов, за исключением нескольких работ [174, 183, 199, 201]. Но, очевидно, именно наличие тех или иных состояний золота на поверхности носителя и определяет активность и селективность катализаторов на его основе. Знания о природе активного центра позволят проводить направленный синтез высокоэффективных катализаторов с заданными свойствами, подобрать оптимальные условия проведения процесса и тем самым добиться наилучших результатов.

1.2. Нанесенные серебросодержащие катализаторы

Материалы на основе серебра являются превосходными катализаторами многих реакций каталитического окисления, таких как эпоксидирование этилена [187], синтез формальдегида [188], обезвреживание NO_x [189], селективное окисление аммиака [190], парциальное окисление бензилового спирта [191], окисление метана [192], окисление стирола [193], селективное окисление этиленгликоля [194] и окисление CO [195 - 200]. Однако, по сравнению с количеством исследований, посвященных катализаторам на основе наночастиц золота, катализаторам на основе кластеров или наночастиц серебра уделено гораздо меньше внимания [22, 201 - 211] и многие вопросы остаются нерешенными.

Серебро относится к группе IV переходных металлов, для которых характерно слабое взаимодействие между металлом и молекулами неокисляющих реагентов. Важнейшими параметрами организации активной поверхности в катализаторах на основе серебра являются условия их синтеза, характер взаимодействия частиц серебра с носителем, природа носителя, атмосфера предварительной обработки, которые определяют состояние нанесенного серебра, его дисперсность и структуру частиц, и, соответственно, активность катализаторов на его основе.

1.2.1. Низкотемпературное окисление CO на нанесенных серебросодержащих катализаторах

С 1980-х годов гопкалитовые катализаторы и катализаторы на основе благородных металлов (Au , Pd , Pt), использовались для каталитического окисления CO до CO_2 . Однако гопкалитовые катализаторы дезактивируются под действием паров воды, а катализаторы на основе благородных металлов являются весьма дорогими [212]. В последние годы много работ посвящено изучению Ag катализаторов [25, 26, 39, 213 - 218] и катализаторов, содержащих неблагородные металлы в качестве активной фазы [219, 220].

Серебросодержащие каталитические системы хоть и уступают по активности катализаторам на основе золота, но оказываются активнее многих оксидных и металлических каталитических систем.

Одним из важнейших факторов, определяющих состояние серебра на поверхности носителя, является метод приготовления катализатора. Существует множество различных способов приготовления серебряных катализаторов, к примеру, в работе [221] было показано, что термическое разложение нитрата серебра на коллоидную

двуокись кремния приводит к катализаторам, которые проявляют высокую активность в реакции окисления CO. В работе [222] была рассмотрена каталитическая активность в реакции окисления CO катализаторов Ag/SBA-15, приготовленных методом *in-situ* с регулируемым pH. Было показано, что образец катализатора, приготовленный при pH = 5 с содержанием серебра 7,8 масс.%, дает 98 % конверсии CO при 70 °C по сравнению с образцом, приготовленным без регулирования pH ($T_{98} = 140$ °C). Также было показано, что увеличение pH приводит к образованию внутри каналов больших Ag₂O кластеров, что в свою очередь приводит к низкой каталитической активности в реакции окисления CO, следовательно, значение pH оказывает существенное влияние на каталитическую активность катализаторов Ag/SBA-15. Ту и др. [223] сообщили о заключении наночастиц Ag в каналах SBA-15 с помощью метода *post-grafting*. Следует отметить, что полученные данным методом катализаторы Ag/SBA-15 обладают высокой активностью в реакции окисления CO. Однако этот метод является относительно сложным, а в некоторых случаях процесс должен осуществляться в условиях, которые исключают воду и кислород. В работе [224] для диспергирования, стабилизации и контроля размера наночастиц металла в катализаторе Ag/CeO₂ использовали гель из акриламидного мономера (AM). Полученные результаты показали, что наночастицы могут быть легко ограничены в трехмерной сети полимерного геля. Полимерную матрицу затем удаляли путем прокаливанию при контролируемой температуре. Было установлено, что основными влияющими на площадь поверхности и размер частиц факторами являются: количество сшивающего агента (0,54 г), соотношения акриламид/сшивающий агент (33,92) и акриламид/соль серебра (51,89). В работе [225] были рассмотрены каталитические системы на основе серебра нанесенного на наноразмерный MnO₂ (xAg/nano-MnO₂, x = 0-10.0 масс. %), полученные методом пропитки по влагоемкости. Данные катализаторы были протестированы в реакциях окисления CO и бензола. Высокая производительность 5Ag/nano-MnO₂ была связана с высокодисперсным Ag и синергизмом на границе Ag и нанодоменов MnO₂. В работе [226] были исследованы каталитические системы на основе оксидов марганца типа OMS-2. Нанесение серебра на поверхность данных оксидов осуществляли посредством УФ-облучения и восстановления KBH₄. Исследования показали, что полученные OMS-2 имеют структуру нановолокон. Катализаторы, которые были приготовлены восстановлением с KBH₄, показали более высокую активность. Высокая активность и стабильность катализаторов Ag/K-OMS-2-KBH и Ag/Ag-OMS-2-KBH, по словам авторов, была связана с наличием состояний Ag⁰ и Ag⁺ и уникальной морфологией криптомелановых и Ag-голландитовых нановолокон. Авторами работы [227] были получены катализаторы Ag/Cu_xO (x = 1, 2) с помощью термической обработки Ag,

нанесенного на $\text{Cu}_3(\text{БТД})_2$ при $250\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода. Было показано, что синергетический эффект между Cu_xO и Ag приводит к существенному повышению активности в реакции окисления CO . Кроме того, Ag частично окисляется за счет кислорода и Ag_2O , вероятно, выступает в качестве одного из активных центров. На образце состава $5\text{Ag}/\text{Cu}_3(\text{БТК})_2$ 100 % конверсия CO была достигнута при $T = 122\text{ }^\circ\text{C}$.

Множество публикаций посвящено изучению влияния температуры формирования катализатора и атмосферы предварительной обработки. В работах [228 - 230] рассмотрены особенности состояния серебра на поверхности оксидных носителей различной природы в зависимости от условий предобработок. Показано, что под воздействием инертной, восстановительной и окислительной обработки дисперсность серебра практически не меняется на поверхности TiO_2 и Al_2O_3 , в отличие от системы Ag/SiO_2 , в которой серебро оказалось более подверженным агломерации под воздействием инертной и восстановительной атмосферы; однако под воздействием окислительной обработки дисперсность серебра значительно увеличивается. Таким образом, было показано, что на поверхности оксида кремния возможно редиспергирование серебра при проведении серии чередующихся окислительных и восстановительных обработок. В работе [231] обсуждались вопросы, связанные с влиянием содержания серебра на активность и размер частиц Ag , а также влияние различных предварительных обработок. Было обнаружено, что катализатор, содержащий 8 масс. % Ag/SiO_2 и предварительно обработанный в токе O_2 при $500\text{ }^\circ\text{C}$, продемонстрировал высокую каталитическую активность в реакции окисления CO ($T_{98} = 65\text{ }^\circ\text{C}$). Когда катализатор затем обработали в токе H_2 при $200\text{ }^\circ\text{C}$, каталитическая активность возросла ($T_{98} = 50\text{ }^\circ\text{C}$). Восстановление катализаторов при высокой температуре ($> 200\text{ }^\circ\text{C}$) привело к снижению количества активных форм кислорода и агрегации частиц металлического серебра. Похожие результаты были получены в работах [221, 228, 232, 233]. Авторы изучали влияние атмосферы предварительной обработки на активность $\text{Ag}/\text{SBA-15}$ катализаторов. Было установлено, что активность данных катализаторов существенно возрастает после предварительной обработки кислородом при $900\text{ }^\circ\text{C}$. Как полагают авторы, такие результаты были получены благодаря возникновению синергического эффекта между кислородной атмосферой, высокой температурой ($900\text{ }^\circ\text{C}$) и каналами SBA-15 . Адсорбция кислорода вызывает уменьшение свободной поверхностной энергии при $900\text{ }^\circ\text{C}$ и индуцирует повторное осаждение испаренных атомов Ag на носитель, и Ag диффундирует в каналы SBA-15 , образуя более высокодисперсные частицы Ag внутри каналов. Кроме того, формирование Ag^+ на поверхности носителя после предварительной обработки кислородом при $900\text{ }^\circ\text{C}$, по мнению авторов, также играет важную роль в возникновении

высокой каталитической активности в реакции окисления СО. Для некоторых носителей, таких как оксид Се [234] и оксид Мп [235], многие исследователи пришли к выводу, что прокаливание приводит к увеличению каталитической активности. Восстановление в H_2 после обжига уменьшает количество Ag_2O , а также влияет на структуру носителя, за счет этого снижается активность катализаторов.

Некоторые исследователи пытались повысить каталитическую активность серебрясодержащих систем путем сочетания серебра с другими элементами, а также путем модифицирования носителя. Так, в работе [236] для окисления СО, пиридина, ацетона были использованы катализаторы, представляющие собой смесь серебра с оксидами таких металлов, как кобальт, церий и марганец, нанесенных на оксид алюминия. Было установлено, что присутствие в составе катализатора данных оксидов может способствовать воспроизведению кислорода в Ag_2O на поверхности металлического серебра. По этой причине активность таких бинарных катализаторов в реакциях окисления выше, чем у индивидуальных катализаторов. Наиболее детально процесс промотирования рассмотрен в работе [237] на примере поведения массивного оксидного катализатора Ag-Mn в реакции окисления СО. Было установлено, что в смешанном катализаторе серебро остается в окисленном состоянии на воздухе даже при температуре более $400^\circ C$, тогда как в отсутствие марганца при таких температурах имеют место потери решеточного кислорода оксида серебра. Кроме того, в смешанных оксидных катализаторах серебро сохраняется в окисленном состоянии даже после удаления части активного решеточного кислорода. Этот факт означает, что активный кислород, принадлежащий серебру, расходуется на осуществление реакции окисления СО, а марганец служит в качестве кислородного буфера. В работе [238] показано, что введение в Ag/SiO_2 модифицирующих добавок SeO_2 и ZrO_2 приводит к увеличению активности в реакции окисления СО. Показано, что серебро способствует восстановлению оксидов церия, циркония и кобальта при низкой температуре, что свидетельствует о взаимодействии частиц серебра с частицами M_xO_y на поверхности силикагеля. Таким образом, необходимым требованием для оптимальной работы катализатора такого типа является обеспечение эффективного взаимодействия между нанесенными частицами активного компонента и модифицирующих добавок. В работе [239] авторы изучали влияние различного соотношения металл/металл в смешанных оксидных катализаторах (Ag/Co/Se), а также температуру обжига образцов ($200^\circ C$, $450^\circ C$) и тестировали данные каталитические системы в реакции селективного окисления СО в H_2 газах. Катализаторы, которые прокаливали при $200^\circ C$, имели аморфную структуру. После прокаливания при $450^\circ C$ образцы имели кристаллическую структуру, при этом наблюдалось снижение

площади поверхности. Самая высокая активность и селективность была получена на катализаторах, которые прокаливали при 200 °С с соотношением 50/50 Ag-Co и 50/50 Co-Se. Было установлено, что данные каталитические системы сохраняют свою активность и селективность в течение 5800 мин. В работе [240] изучали катализаторы Ag/TiO₂ в процессе окисления СО, в качестве носителей использовали нанокристаллический TiO₂ и Si-модифицированный TiO₂ с соотношением Si/Ti = 0,01, 0,05, 0,1, 0,3. Как показали результаты исследований, включение Si в решетку TiO₂ в виде Ti-O-Si способствует ингибированию агломерации TiO₂ кристаллов, что приводит к увеличению как площади поверхности, так и дисперсности серебра. Авторы предполагают, что присутствие Ti-O-Si способствует образованию активных форм кислорода и увеличению подвижности кислорода решетки; за счет этого увеличивается каталитическая активность. При увеличении соотношения Si/Ti до 0,3 каталитическая активность снижалась, вероятно, благодаря образованию аморфного SiO₂ вместо Ti-O-Si- систем. В работе [241] получали нанокристаллический TiO₂ и модифицированный P-TiO₂, атомное отношение P/Ti составило 0,01, готовили данные системы сольвотермическим методом и использовали в качестве носителя для катализаторов Ag/TiO₂. Включение фосфора в решетку TiO₂ в виде Ti-O-P привело к увеличению, как площади поверхности, так и дисперсности металла. За счет модифицирования поверхности TiO₂ оксидом фосфора появились слабо адсорбированные кислородные центры; в результате это привело к увеличению каталитической активности.

Существует ряд работ, которые посвящены изучению механизма реакции окисления СО в зависимости от природы носителя. Для инертных носителей, процессы адсорбции и десорбции СО и О₂ молекул происходят на поверхности Ag или на поверхности раздела между Ag и инертным носителем. Для инертных носителей, по мнению многих авторов, каталитическая активность Ag катализаторов зависит от размера частиц [235, 241], но не в такой степени как для Au катализаторов. Для активных носителей каталитическая активность обусловлена наличием кислородных вакансий и передачей электронов между Ag и кислородом носителя [65].

1.2.1.1. Цеолитсодержащие катализаторы окисления СО

Целый ряд работ посвящен низкотемпературному окислению СО, в которых в качестве носителей используют молекулярные сита [243]. Среди всего многообразия цеолитов, цеолиты типа ZSM-5 привлекают большой интерес исследователей из-за их превосходной термической стабильности, большой удельной поверхности, особенным

кислотным свойствам и уникальной пористой структуре. ZSM-5 является микропористым цеолитом, который широко используется в различных процессах, таких как синтез Фишера-Тропша, восстановление NO_x с CO, ароматизация углеводородов и т. д. Катализаторы на основе цеолита ZSM-5 были также разработаны для реакции окисления CO. В работе [244] были исследованы 10 % Ag-цеолитные системы, сформированные при высоких температурах ($T_{\text{форм}}$ до 700 °C) в реакции окисления монооксида углерода. Установлено, что дополнительная восстановительная обработка образцов приводит к повышению активности 10 % Ag-NaX, 10 % Ag-NaA, 10 % Ag-NaZSM-5 (37), 10 % Ag-NaZSM-5 (47), 10 % Ag-NaM. Авторы работы [245] исследовали в процессе низкотемпературного окисления CO катализатор Pd-Fe-O_x/NaZSM-5, для которого T_{100} составила 47 °C. В работе [246] была приготовлена серия Pd-Ce/ZSM-5 катализаторов для низкотемпературного окисления CO. Результаты показали, что образец, содержащий и Pd и Ce, нанесенные на ZSM-5 цеолит обладает повышенной каталитической активностью по сравнению с образцами, в которых в качестве активного компонента только Pd или только Ce. Также авторами данной работы было исследовано влияние свойств ZSM-5 цеолита на активность катализаторов в процессе низкотемпературного окисления CO. Было показано, что при увеличении соотношения Si/Al каталитическая активность увеличивается. Но с чем именно связано увеличение активности при увеличении соотношения Si/Al авторы работы не объяснили.

Как видно из вышесказанного, катализаторы на основе Ag имеют широкий спектр применения в реакции окисления CO при низких температурах. Многие факторы, такие как метод приготовления, условия предварительной обработки, природа носителя, и размер частиц оказывают существенное влияние на каталитическую активность нанесенных Ag катализаторов. Получение высокоактивных Ag катализаторов в значительной степени зависит от условий предварительной обработки (от атмосферы и температуры). Помимо природы носителя и влияния на нее условий предварительных обработок немаловажным фактором является его морфология. Механизм реакции для различных носителей различен. Для инертных носителей адсорбция и диссоциация молекул CO и O₂ происходит на поверхности Ag или на поверхности раздела между Ag и инертным носителем. Каталитическая активность Ag катализаторов, таким образом, в значительной степени зависит от размера частиц. Для активных носителей решеточные атомы кислорода и передача электронов между Ag-O и переходным металлом играют важную роль в возникновении каталитической активности.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных изучению механизма формирования и природы активных центров в серебрясодержащих системах, этот вопрос

все еще является предметом многочисленных дискуссий. Ряд авторов предполагает, что активными центрами являются частицы металлического серебра различного размера, тогда как другие исследователи доказывают активность ионных состояний. Проблема идентификации природы активного центра является одним из ключевых аспектов гетерогенного катализа, т.к. позволяет проводить направленный синтез высокоэффективных катализаторов с заданными свойствами. Поэтому при исследовании серебряносодержащих систем необходимо учитывать не один или два фактора, как в большинстве работ, а их совокупность для того, чтобы понять механизм формирования и природу активных центров и их изменение под воздействием различных факторов.

1.2.2. Окисление спиртов на нанесенных серебряносодержащих катализаторах

Существует немного работ посвященных жидкофазному окислению спиртов, в которых в качестве катализатора используют серебро [247 - 251]. Это удивительно, поскольку серебряные катализаторы используются во многих газофазных процессах окисления, таких как окисление этилена [200] и окисление метанола [252]. В ранних исследованиях сообщается, что соли серебра, нанесенные на диоксид кремния [253] или целит [254, 255], могут быть использованы в качестве стехиометрических и мягких окислителей для селективного жидкофазного окисления спиртов. Недавно Mitsudome и соавторы [250] описали катализатор на основе серебра, нанесенного на гидроталькит, который оказался каталитически активным в селективном окислении первичных и вторичных спиртов (> 99% конверсии бензилового спирта за 10 часов, с 90% селективностью по альдегиду). Интересно, что опыты проводили в анаэробных условиях в атмосфере аргона при 403 К. Эти данные свидетельствуют о том, что серебро имеет высокий потенциал для реакций каталитического окисления в жидкой фазе.

Ряд серебряных катализаторов, нанесенных на SiO_2 , Al_2O_3 , целит, CeO_2 , MgO , каолин, активированный уголь, были протестированы в процессе селективного жидкофазного окисления бензилового спирта. Хотя Ag/SiO_2 и CeO_2 были практически неактивны (конверсия < 10%), их смесь оказалась активной в реакции окисления бензилового спирта (конверсия до 45%) [256]. Было установлено, что каталитическая активность сильно зависит от содержания серебра, количества оксида церия, и особенно от процедуры обжига. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА) и спектроскопия рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS) показали, что серебро в основном присутствует в виде металлических частиц. Данный серебряный катализатор проявляет аналогичную с палладием и золотом

активность в реакции окисления бензилового спирта, а в присутствии CeO_2 даже превосходит их. Важным фактором является температура прокаливания: было установлено, что температура $500\text{ }^\circ\text{C}$ является оптимальной. При более высоких температурах кислород, растворенный в металлическом серебре, испаряется, в то время как при слишком низких температурах обжига были получены в основном окисленные формы серебра. Церий играет роль активатора молекулярного кислорода.

Три различных катализатора на основе наночастиц серебра (AgNPs), иммобилизованных на восстановленном оксиде графена (AgNPs/rGO), частично восстановленном оксиде графена (AgNPs/GO) и тиолированном частично восстановленном оксиде графена (AgNPs/GOSH), были синтезированы в работе [257]. Наноконпозиты были протестированы в аэробном окислении бензилового спирта при атмосферном давлении. AgNPs/GOSH катализатор показал наивысшую активность в аэробном окислении бензилового спирта в присутствии N-гидроксифталимида (NHPI) с получением бензальдегида с 58% селективностью в течении 24 ч при конверсии 61%. Хорошая каталитическая активность может быть достигнута только в присутствии радикального инициатора N-гидроксифталимида (NHPI). Полностью восстановленный GO оказался неподходящим носителем для AgNPs. Для стабилизации AgNPs носитель должен быть функционализирован. Тиолированный оксид графена обеспечивает равномерное распределение и стабилизацию AgNPs и предотвращает агрегацию и выщелачивание иммобилизованных AgNPs. По мнению авторов, увеличение каталитической активности происходит за счет лучшей стабилизации наночастиц серебра, что происходит благодаря сильному взаимодействию между GOSH и наночастицами Ag.

Авторами работы [258] было исследовано селективное окисление вторичных спиртов до кетонов с использованием трет-бутилгидропероксида в качестве окислителя и катализатора на основе серебра, включенного в октаэдрическое молекулярное сито (Ag-OMS-2). Было изучено влияние концентрации Ag (5 - 15 мас.%), наилучшие результаты были получены на образце с 15 мас.% серебра. Было показано, что данный катализатор обладает нановолокнистой кристаллической структурой с большой площадью поверхности. Окисление 1-фенилэтанола, в качестве модельного соединения, проводили при $75\text{ }^\circ\text{C}$ в ацетофеноне с использованием трет-бутилгидропероксида и 15 мас.% Ag-OMS-2 в качестве катализатора. Авторами работы были исследованы различные факторы, влияющие на активность катализатора в данном процессе, такие как количество катализатора, температура реакции, скорость перемешивания, содержание серебра в катализаторе, природа растворителя и природа окислителя. Было установлено, что ни перекись водорода, ни воздух не подходят в качестве окислителей для данного процесса.

Авторами [259] был предложен способ селективного окисления бензилового и аллилового спиртов с использованием AgNO_3 в качестве катализатора, воздуха в качестве окислителя в присутствии карбоната натрия. Были подобраны оптимальные условия проведения процесса. 100% выход бензальдегида наблюдался после 6 часов с 5 мол.% AgNO_3 в толуоле в присутствии карбоната натрия.

В работе [247] было исследовано селективное окисление бензилового спирта до бензальдегида, в качестве катализаторов были использованы биметаллические и монометаллические катализаторы Pd/пемза и Ag/пемза. Реакцию проводили при атмосферном давлении при температуре 348 К в потоке кислорода. Результаты показали, что наиболее активным катализатором является Pd/пемза (селективность по бензальдегиду 100%). Было исследовано влияние различных окислительных и восстановительных обработок на каталитическую активность. На основе полученных физико-химических (РФА, РФЭС, EXAFS) и каталитических данных, авторами был сделан вывод о том, что в качестве активных центров в данных катализаторах выступают Ag^0 и Pd^0 .

12-молибдофосфорная кислота, модифицированная ванадием или серебром, использовалась в качестве гетерогенного катализатора для селективного окисления с использованием молекулярного кислорода в качестве окислителя [248]. Разнообразные ароматические и алифатические первичные и вторичные спирты были использованы в качестве субстратов. Наилучшие результаты были получены, когда 12-молибдофосфорная кислота содержала как ванадий, так и серебро. По мнению авторов, высокая каталитическая активность связана с синергическим эффектом между серебряными катионными центрами и окислительно-восстановительными активными центрами ванадия.

Оксид марганца, легированный наночастицами серебра, синтезировали методом соосаждения [260]. Содержание серебра варьировали от 1 до 5 мас.%, и прокаливали при различных температурах. Каталитические свойства этих материалов были исследованы в реакции окисления бензилового спирта до бензальдегида с использованием молекулярного кислорода в качестве окислителя. Было обнаружено, что температура прокаливания и площадь поверхности катализатора играют важную роль в каталитическом процессе. Содержание серебра также влияет на активность данного катализатора. На катализаторе 1%Ag-MnO₂ была достигнута практически 100% конверсия с < 99% селективностью по бензальдегиду. Производные бензилового спирта, такие как 4-метилбензиловый спирт, 4-метоксибензиловый спирт, 4-хлорбензиловый спирт, 4-нитробензиловый спирт, 4-трет-бутилбензиловый спирт и 3-нитробензиловый спирт

также были преобразованы в соответствующие альдегиды с использованием данного катализатора.

Серебряные кластеры, нанесенные на оксид алюминия ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$), выступают в качестве эффективного гетерогенного катализатора процесса дегидрирования спиртов без участия окислителя [261]. Активность $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ сильно зависит от заряда и размера частиц серебра. Серебряные кластеры, возможно, имеющие частичный положительный заряд, оказались более активны, чем Ag^+ ионы и объемные Ag частицы, особенно с размером меньше 1 нм, что свидетельствует о том, что эта реакция является структурно-чувствительной, требующей координационно ненасыщенных участков на серебряных кластерах, таких как угловые центры. Основные центры на границе серебро-носитель облегчают связывание субстрата спирта с образованием промежуточного алкоксида на оксиде алюминия. Протонные (электрофильные) ОН группы на поверхности раздела облегчают удаление гидрида с поверхности серебряных кластеров. Предложенный механизм объясняет причины более высокой активности кластеров серебра на кислотном бифункциональном носителе (Al_2O_3), чем на основных (MgO), кислых (CeO_2) или нейтральных (SiO_2). Предполагается, что каталитическая реакция протекает в следующей последовательности: 1) взаимодействие между спиртом и основной ОН группой оксида алюминия с получением алкоксида и молекулы воды, адсорбированных на оксиде алюминия, 2) активации С-Н связи алкоксида на серебряных кластерах с образованием гидрида серебра и карбонильного соединения, по мнению авторов, эта стадия является лимитирующей и 3) H_2 десорбции, способствуют кислотные центры оксида алюминия.

Несмотря на небольшое количество работ, посвященных исследованию процессов жидкофазного селективного окисления спиртов с использованием серебросодержащих катализаторов, очевидно, что данные системы имеют огромный потенциал в процессах такого рода. Но многие вопросы, связанные с влиянием различных факторов (метод приготовления, условия предварительных обработок, природа носителя, содержание активного компонента, природа окислителя, субстрата, растворителя и т. д.) на активность, селективность и стабильность катализаторов на основе серебра остаются неясными. В то же время исследований, посвященных изучению природы активных центров в серебросодержащих катализаторах в данных процессах практически нет, а именно природа активного центра обуславливает проявление каталитической активности. И только комплексный подход, включающий в себя изучение структурных, электронных и каталитических свойств позволит получить достоверную информацию о механизме формирования активной поверхности.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика приготовления катализаторов

2.1.1. Подготовка носителя

Для приготовления катализаторов Au/TiO₂, Au/M/TiO₂, Ag/TiO₂ и Ag/M/TiO₂ в качестве носителя был использован оксид титана Degussa P25 (45 м²/г, непористый, содержащий 70% анатаза и 30% рутила, чистота > 99,5%, Aldrich). Предварительно TiO₂ сушили на воздухе при 110 °С в течение 8 ч. В качестве модификаторов (М) использовали оксиды церия, лантана, железа и магния. Модифицирование проводили путем пропитки оксида титана водными растворами нитратов: La(NO₃)₃·6H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O Fe(NO₃)₃·9H₂O и Mg(NO₃)₂ (Aldrich). Растворы готовили исходя из молярного соотношения 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.

2.1.2. Приготовление катализаторов Au/TiO₂ и Au/M/TiO₂

Номинальное содержание золота во всех образцах было 4 мас.%, что соответствует 0,56 ат.%. В качестве предшественника золота использовали HAuCl₄·3H₂O (Aldrich). Образцы Au/TiO₂ и Au/M/TiO₂ готовили методом контролируемого осаждения с мочевиной в отсутствие света, по методике, описанной в [262-264]. Предшественник золота (4,2×10⁻³ М) и мочевины (0,42 М) растворяли в 50 мл дистиллированной воды (начальное значение рН раствора было 2,4), затем в раствор добавляли 1 г оксида титана. Полученную смесь нагревали до 80 °С и поддерживали эту температуру постоянной в течение 16 ч при перемешивании.

После проведения процесса осаждения, все образцы центрифугировали, четырехкратно промывали 100 мл дистиллированной воды с последующим центрифугированием, затем сушили под вакуумом в течение 2 ч. при 80 °С. После приготовления образцы хранили при комнатной температуре в эксикаторе под вакуумом, в защищенном от света месте, в соответствии с рекомендациями, описанными в [264].

2.1.3. Приготовление катализаторов Ag/TiO₂ и Ag/M/TiO₂

Для приготовления катализаторов, содержащих серебро, в качестве предшественника использовали AgNO₃ (Aldrich). Номинальное содержание металла составляло 2,2 мас.%. Образцы Ag/TiO₂ и Ag/M/TiO₂ готовили методом контролируемого осаждения с NaOH в отсутствии света, по методике, описанной в [262-264]. К 54 мл водного раствора, содержащего AgNO₃ ($4,2 \times 10^{-3}$ М), добавляли 1 г TiO₂, затем смесь нагревали до 80 °С, начальное значение pH составляло ~ 3, затем pH доводили до значения 9, добавляя по каплям раствор NaOH (0,5 М). Суспензию выдерживали при 80 °С в течение 2 ч при энергичном перемешивании.

После проведения процесса осаждения, все образцы центрифугировали, четырехкратно промывали 100 мл дистиллированной водой с последующим центрифугированием, затем сушили под вакуумом в течение 2 ч. при 80 °С. После приготовления образцы хранили при комнатной температуре в эксикаторе под вакуумом, в защищенном от света месте, в соответствии с рекомендациями, описанными в [264].

2.1.4. Приготовление катализаторов Ag/ZSM-5 и Au/ZSM-5

Для приготовления Ag/ZSM-5 катализаторов использовали метод пропитки по влагоемкости из раствора AgNO₃. В качестве носителя использовали цеолит типа ZSM-5 (компания Zeolyst, США) с различным соотношением Si/Al (30, 50 и 80). Навеску соли растворяли в 1 мл дистиллированной воды, добавляли 1 г носителя и отстаивали 2 ч. без доступа света. Для оценки влияния температуры формирования на активность серебросодержащих цеолитных катализаторов в реакции окисления СО полученные образцы сушили при температуре 150 °С, 250 °С, 350 °С, 450 °С в течение 3 ч. Номинальное содержание серебра в образцах составило 1, 3, 5 и 7 мас.%.

Для приготовления катализаторов Au/ZSM-5 золото в количестве 4 мас. % наносили методом ионного обмена из раствора соответствующего комплекса. Перед проведением процедуры ионного обмена синтезировался комплекс золота Au(NH₃)₄(NO₃)₃ в растворе по методике, описанной в работе [265]. Соответствующую навеску H₂AuCl₄·3H₂O (Aldrich) растворяли в NH₄NO₃ и H₂O (на 0,5 г H₂AuCl₄·3H₂O – 90 г NH₄NO₃ и 70 мл H₂O). Затем добавляли разбавленный раствор NH₄OH до pH ~7. После этого в приготовленный раствор комплекса золота добавляли носитель (ZSM-5 (80)) (соотношение V_{носитель}:V_{раствор} = 1:10) для проведения процедуры ионного обмена и выдерживались в течение 24-х часов при 60 °С, при постоянном перемешивании. Через 24

часа образец извлекали из раствора. Для выполнения этой операции использовалась вакуумная установка, керамическая воронка Бюхнера и бумажный фильтр. Образцы промывали большим количеством дистиллированной воды и отфильтровывали. Процедуру повторяли до исчезновения помутнения при добавлении AgNO_3 в фильтровальную воду, что свидетельствовало о полноте отмывки от ионов Cl^- . Затем образцы сушили под вакуумом в течение 2 ч. при $80\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2. Физико-химические методы исследования образцов

Измерение удельной поверхности образцов (TiO_2 , Au/TiO_2 , Au/M/TiO_2 , Ag/TiO_2 и Ag/M/TiO_2) проводилось на анализаторе «TriStar 3000» (Micromeritics, USA). Для расчета $S_{\text{уд}}$ использовался многоточечный метод БЭТ со спрямлением изотермы адсорбции в диапазоне P/P_0 от 0,005 до 0,25.

Линейная форма уравнения имеет следующий вид:

$$\frac{P/P_0}{a \times (1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{a_m \times C} + \frac{C-1}{a_m \times C} \times \frac{P}{P_0}, \quad (1)$$

где P/P_0 – относительное давление, a – величина адсорбции, a_m – емкость монослоя, C – константа, связанная с теплотой адсорбции. Определив величину a_m из графика, можно рассчитать величину удельной поверхности:

$$S = S_0 \times a_m \times N_A, \quad (2)$$

где S_0 – величина посадочной площади молекулы адсорбата (для азота $S_0 = 0,162\text{ нм}^2$), N_A – число Авогадро.

Перед проведением измерений образцы подвергались термовакuumной обработке при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. После вакуумирования образцы повторно взвешивались и затем подвергались обработке в водороде при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. После чего проводилось непосредственное измерение удельной поверхности посредством построения изотерм адсорбции-десорбции азота во всем интервале относительных давлений адсорбата P/P_0 .

Удельную поверхность цеолитов определяли путем низкотемпературной адсорбции N_2 и рассчитывали по многоточечному методу БЭТ со спрямлением изотермы адсорбции в диапазоне P/P_0 от 0,05 до 0,30 на анализаторе TriStar 3020 (Micromeritics, США).

Удельная площадь поверхности и объем микропор были рассчитаны по t-plot и Харвата-Кавазое методам. Распределение пор по размерам представлено и для микропор (метод Харвата-Кавазое) и для мезопор (метод Баррета-Джойнера-Халенды). Перед проведением измерений образцы (0,05 - 0,08 г) подвергались термовакuumной обработке сначала при 90 °С в течении 1 ч и давлении 50 – 100 мТорр, затем при 350 °С в течении 4 ч. После вакуумирования образцы повторно взвешивались, после чего проводилось непосредственное измерение удельной поверхности посредством построения изотерм адсорбции-десорбции азота во всем интервале относительных давлений адсорбата P/P_0 .

Морфологию поверхности образцов, предварительно обработанных в водороде при 300 °С в течении 1 ч. изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием JEOL-5300 микроскопа, оснащенного Kevex Superdry детектором для элементного анализа. Содержание золота или серебра и модификаторов определяли методом энергодисперсионной спектроскопии.

Морфологию образцов и размер нанесенных частиц золота или серебра исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) с использованием микроскопа JEM 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы, обработанные в водороде при 300 °С в течении 1 часа, измельчали в мелкий порошок и диспергировали ультразвуком в гексане при комнатной температуре. Затем часть суспензии отбирали и наносили на медную сетку, покрытую углеродным скотчем. Для получения микрофотографий наиболее полно отражающих реальную структуру образцов, проводили тщательный осмотр образцов, после чего проводили сканирование выбранного участка при различных разрешениях. Для каждого образца было зарегистрировано не менее 100 частиц нанесенного металла. Кроме этого, также были проведены исследования методом ПЭМВР с применением Z-контраста.

Рентгенофазовый анализ (РФА) предварительно обработанных в водороде при 300 °С в течение 1 ч. образцов осуществлялся методом скользящего пучка на дифрактометре Philips XPert PRO с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) и Ni-фильтра (размер шага 0.02° ; 0,5 с). Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных ICDD- 2013.

Изучение состояния золота и серебра на поверхности немодифицированного и модифицированного оксида титана проводилось методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО или УФ-вид спектроскопия) на спектрофотометре CARY 300 SCAN (VARIAN). Регистрацию спектров проводили как для свежеприготовленных образцов, так и для предварительно обработанных в водороде при 300 °С в течение 1 часа. Оптические спектры Au/TiO_2 , Au/M/TiO_2 , Ag/TiO_2 и Ag/M/TiO_2 образцов были получены

путем вычитания спектров носителей (чистый оксид титана и модифицированный) из спектров образцов содержащих золото или серебро.

УФ-вид. спектры для катализаторов Ag/ZSM-5 были записаны с использованием Varian Cary 5000 спектрометра (Agilent, США). Сначала снимали спектр отражения стандарта BaSO_4 , после чего проводили съемку исследуемых образцов (в свежеприготовленном состоянии и после последовательной окислительно-восстановительной обработки (O_2 при $600\text{ }^\circ\text{C}$ 1ч + H_2 при $400\text{ }^\circ\text{C}$ 1ч)). Оптические спектры были получены путем вычитания базовой линии стандарта из спектров образцов.

Образцы, в свежеприготовленном состоянии, после реакции, после хранения в течении года и предварительно обработанные в водороде при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с SPECS системой, изготовленной по индивидуальному заказу с использованием Phoibos 150 WAL полусферического анализатора и μ -FOCUS 500 источника рентгеновских лучей. Все данные были получены с использованием немонахроматического AlK α рентгеновского излучения ($1486,6\text{ эВ}$, 200 Вт). Точность измерения энергии связи $\pm 0,1\text{ эВ}$.

Эксперименты методами температурно-программированной реакции (ТПВ, ТПО) проводили на хемосорбционном анализаторе «ChemiSorb 2750» (Micromeritics, USA), сопряжённым с газовым масс-спектрометром «UGA-300» (Stanford Research Systems). Образцы (Au/TiO_2 , Au/M/TiO_2 , Ag/TiO_2 и Ag/M/TiO_2) массой 50 мг (свежеприготовленные, после окислительной и восстановительной предобработки при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 1 ч) помещали в U-образный реактор и подвергали восстановлению в потоке газовой смеси 10 % H_2/Ar со скоростью потока 20 мл/мин с линейной скоростью нагрева 10 град/мин в интервале температур от 0 до $700\text{ }^\circ\text{C}$. Масс-спектрометрический контроль продуктов реакции/десорбции проводили для идентификации пиков, полученных детектором по теплопроводности (TCD-signal) анализатора «ChemiSorb 2750».

Для изучения характера восстановления серебра в катализаторах Ag/ZSM-5, в свежеприготовленном состоянии и после окислительной предобработки, образцы массой 200 мг помещались в U-образный реактор в поток газовой смеси 10 % H_2/Ar при скорости потока 20 мл/мин и подвергались нагреву с линейной скоростью 10 град/мин в интервале температур от -50 до $500\text{ }^\circ\text{C}$. Окислительную предобработку образцов проводили в режиме температурно-программированного окисления (ТПО) в токе воздуха (20 мл/мин) при линейном нагреве от 25 до $600\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью 10 град/мин, с выдерживанием при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 мин и последующим остыванием в токе воздуха до $25\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью 20 град/мин.

Инфракрасные Фурье-спектры (ИК) CO, адсорбированного на катализаторах, были записаны с помощью Bruker Tensor 27 FTIR спектрометра в режиме пропускания с разрешением 4 см^{-1} . Эксперименты проводили в кварцевой кювете с NaCl - окнами. Образец последовательно обрабатывали в вакууме при $100 \text{ }^\circ\text{C}$, в вакууме при 300°C , в H_2 и O_2 (100 торр) при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч., соответственно, а затем охлаждали до комнатной температуры. После каждой из предварительных обработок измерительную камеру дегазировали и при давлении, не превышающем 20 мТорр, производили регистрацию спектра. Затем осуществляли адсорбцию CO (Matheson Research grade, $P_0 = 30 \text{ Торр}$) и производили регистрацию спектра. Представленные в работе CO спектры были получены путем вычитания спектра газообразного CO из спектров образцов с адсорбированным CO.

ИК-спектры исследуемых цеолитов (цеолиты типа ZSM-5 с различным соотношением $\text{Si}/\text{Al} = 30, 50$ и 80) снимали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 5700 ("Thermo Electron Corp.", США) в области $2000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr (1,2 мг цеолита на 300 мг KBr) на воздухе.

Кислотные свойства цеолитов и катализаторов на их основе изучали методом температурно-программированной десорбции (ТПД). Для исследования кислотных свойств цеолитов в качестве зонда использовали аммиак. Выбор аммиака обусловлен его высокой основностью, позволяющей определить не только сильнокислотные центры, но и слабые центры, а также небольшим размером молекулы и простотой дозировки. С целью исключения физической адсорбции аммиака его адсорбцию на образцах проводили при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Навеску образца (0,5 г) помещали в кварцевый реактор и прокачивали в токе газа-носителя (He) в течение 1 ч. при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Скорость газа-носителя – 0,7 мл/с. После «тренировки» реактор охлаждали до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и проводили адсорбцию аммиака до полного насыщения образца. Затем для удаления слабосвязанного аммиака (физическая адсорбция) образец продували гелием при этой температуре до возвращения пера потенциометра на «нулевую» линию. Реактор с исследуемым образцом охлаждали до комнатной температуры и включали программированный нагрев печи со скоростью 10 град/мин до $600 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость гелия 0,7 мл/с. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 грамм цеолита [266]. Точность определения количества десорбированного аммиака газохроматографическим методом составляет $\pm 5 \%$.

2.3. Изучение каталитических свойств образцов

2.3.1. Низкотемпературное окисление СО

Активность катализаторов в реакции окисления СО изучали при атмосферном давлении в реакционной газовой смеси: 1 об.% СО + 1 об.% О₂ + 98 об.% Аг в проточном реакторе (блок реактора, представлен на рис. 1) с внутренним диаметром 9 мм с неподвижным слоем катализатора (фракция частиц размером 0,15 – 0,2 мм, навеска 0,5 г).

Для исследования влияния атмосферы предварительной обработки на активность катализатора, образцы перед началом процесса окисления СО были обработаны в различных газовых смесях: восстановительной, окислительной и окислительно-восстановительной.

Восстановительная обработка. Образец катализатора восстанавливали в токе водорода (расход 30 мл/мин) при температуре 400 °С (для Ag/ZSM-5 и Au/ZSM-5) и при температуре 300 °С (для Au/TiO₂, Au/M/TiO₂, Ag/TiO₂ и Ag/M/TiO₂) в течение часа, затем остужали реактор до 25 °С и проводили реакцию окисления СО: 1 об.% СО, 1 об.% О₂, 98 об.% Аг, общий расход газовой смеси 200 мл/мин. Увеличивая температуру на 15 °С через каждые двадцать минут, проводили хроматографический анализ газовой смеси и рассчитывали конверсию СО.

Окислительная обработка. Образец катализатора окисляли в токе кислорода (расход 30 мл/мин) при температуре 600 °С (для Ag/ZSM-5 и Au/ZSM-5) и при температуре 300 °С (для Au/TiO₂, Au/M/TiO₂, Ag/TiO₂ и Ag/M/TiO₂) в течение часа, затем остужали реактор до 25 °С и проводили реакцию окисления СО: 1 об.% СО, 1 об.% О₂, 98 об.% Аг, общий расход газовой смеси 200 мл/мин. Увеличивая температуру на 15 °С через каждые двадцать минут проводили хроматографический анализ газовой смеси и рассчитывали конверсию СО.

Окислительно-восстановительная обработка (проводили только для Ag/ZSM-5 катализаторов). Образец катализатора окисляли в токе кислорода (расход 30 мл/мин) при температуре 600 °С в течение часа, затем остужали реактор до 400 °С и проводили восстановление катализатора в токе водорода (расход 30 мл/мин) в течение часа. После этого остужали реактор до 25 °С и проводили реакцию окисления СО: 1 об.% СО, 1 об.% О₂, 98 об.% Аг, общий расход газовой смеси 200 мл/мин. Увеличивая температуру на 15 °С через каждые двадцать минут, проводили хроматографический анализ газовой смеси и рассчитывали конверсию СО.

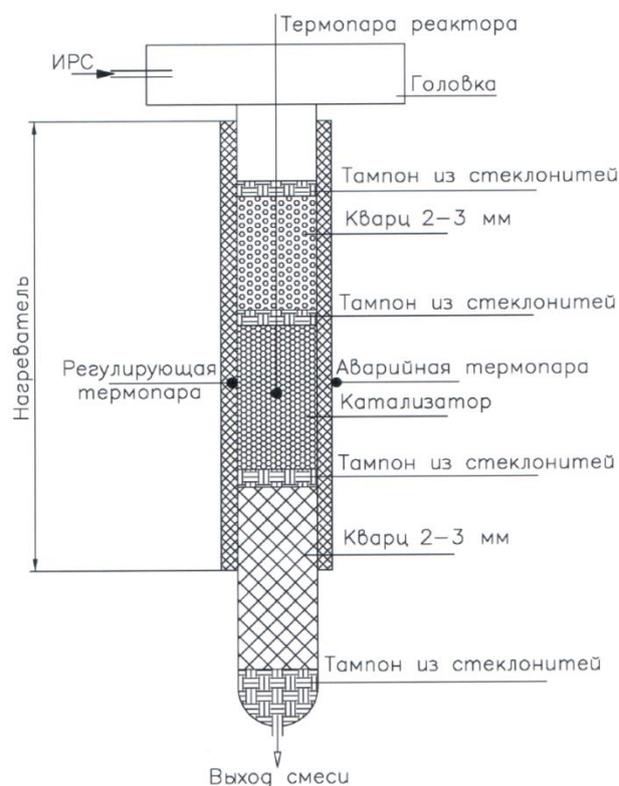


Рисунок 1 – Блок реактора

Реакционную смесь анализировали на газовом хроматографе ХРОМОС ГХ–1000. В качестве детектора был использован детектор по теплопроводности (ДТП). Для лучшего детектирования и разделения анализируемую смесь разделяли на два потока. Один поток проходил через насадочную колонку с СаА сорбентом (размер 2м×4×0,5), на ней проходило разделение кислорода и водорода. Второй поток проходил через колонку с АГ-3 сорбентом (3м×4×0,5), на ней проходило разделение монооксида и оксида углерода. В качестве газа-носителя был использован гелий. В качестве метода расчета концентраций компонентов был использован метод абсолютной калибровки.

Каталитическую активность образцов оценивали по величине степени конверсии СО по следующей формуле:

$$C_{CO} = \frac{X_0 - X_k}{X_0} \times 100\%, \quad (3)$$

где X_0 и X_k – начальная и конечная концентрация СО.

2.3.2. Окисление н-октанола

Активность катализаторов в реакции селективного окисления н-октанола изучали в реакционной смеси следующего состава: к 20 мл 0,1 М раствора н-октанола в н-гептане

добавляли навеску катализатора, рассчитанную из соотношения n -октанол/металл = 100 моль : 1 моль. Каталитические свойства исследовали в реакторе периодического действия, который представляет собой четырехгорловую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, крышкой с диафрагмой и кислородной линией при атмосферном давлении, 80 °С, в условиях постоянного перемешивании, через суспензию пропускали кислород с расходом 30 мл/мин. Реакцию изучали в течении 6 ч. Для контроля за ходом реакции через определенные промежутки времени отбиралась аликвота, которую пропускали через нейлоновый шприцевой фильтр (диаметр пор 0,45 мкм). Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Varian 450, с использованием капиллярной колонки DB wax (15 м x 0.548 мм), в качестве газа-носителя использовали гелий.

Для оценки влияния атмосферы предварительной обработки на активность и селективность катализаторов в реакции окисления n -октанола, кроме свежеприготовленных образцов также были протестированы образцы катализаторов после предварительной обработки при 300 °С в течение 1 часа в атмосфере водорода (Au и Ag-содержащие образцы) или кислорода (Ag-содержащие образцы), скорость потока - 30 мл/мин.

Синтез серебро- и золотосодержащих катализаторов, а также исследование их каталитических свойств в реакции окисления CO проведены на кафедре физической и аналитической химии Института природных ресурсов Томского политехнического университета под руководством д.х.н., профессора А.Н. Пестрякова.

Каталитические исследования серебро- и золотосодержащих систем в реакции жидкофазного окисления 1-октанола проводились на базе Института катализа и нефтехимии (Мадрид, Испания) под руководством Dr. V. Cortes Corberan.

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), рентгенофазовым анализом (РФА), спектроскопией диффузного отражения в УФ-видимой области спектра, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), инфракрасной Фурье-спектроскопии адсорбированного CO проводилось на базе Центра нанонауки и нанотехнологии Национального автономного университета Мексики под руководством к.х.н. Н.Е. Богданчиковой, к.х.н. Ю. С. Котолевич, Dr. H.J. Tiznado Vazquez, Dr. M.H. Farias принимали участие в обсуждении полученных результатов.

Исследование образцов методом адсорбции-десорбции N_2 и температурно-программированного окисления и восстановления (ТПО и ТПВ H_2) проводилось в

лаборатории каталитических исследований Томского государственного университета под руководством к.х.н. Г.В. Мамонтова.

Изучение кислотных свойств цеолитных образцов методом температурно-программированной десорбции аммиака проводилось на базе Института химии нефти СО РАН под руководством д.х.н. А.В. Восмерикова.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ЭЛЕКТРОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНЕСЕННЫХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Как уже было сказано выше, важнейшими параметрами формирования активной поверхности катализаторов на основе серебра являются условия их синтеза, природа носителя, характер взаимодействия частиц серебра с носителем, атмосфера предварительной обработки. Данные параметры определяют электронное состояние нанесенного серебра, его дисперсность и структуру частиц, и, соответственно, активность катализаторов на его основе.

Данный раздел посвящен изучению структурных, электронных и каталитических свойств систем на основе серебра, нанесенного на цеолитный (ZSM-5) носитель, немодифицированный и модифицированный оксид титана: Ag/ZSM-5 с различным соотношением Si/Al (30, 50 и 80) и Ag/M_xO_y/TiO₂ (где M_xO_y – La₂O₃, CeO₂ или Fe₂O₃), в реакциях низкотемпературного окисления монооксида углерода и селективного жидкофазного окисления 1-октанола.

3.1. Изучение структурных, электронных и каталитических свойств Ag-содержащих цеолитных катализаторов

3.1.1. Изучение каталитических свойств

3.1.1.1. Окисление монооксида углерода

Представленные ниже результаты опубликованы в работе [267].

Влияние температуры прокалики образцов на стадии приготовления на каталитическую активность Ag/ZSM-5 (50) в реакции низкотемпературного окисления CO

Для оценки влияния данного фактора после проведения процедуры нанесения серебра на поверхность цеолита с Si/Al = 50 образцы 5Ag/ZSM-5 (где 5 – это номинальное содержание серебра в образце, мас.%) были прокалены при различных температурах: 150 °С, 250 °С, 350 °С и 450 °С. Результаты тестирования образцов в реакции окисления CO показали, что оптимальной температурой формирования данных систем является 150 °С, дальнейшее увеличение температуры приводит к падению каталитической активности, что, вероятно, связано с изменениями в структурных и электронных свойствах активной

фазы под действием термической обработки (рис. 2). Температура 150°C была выбрана для приготовления всех последующих образцов.

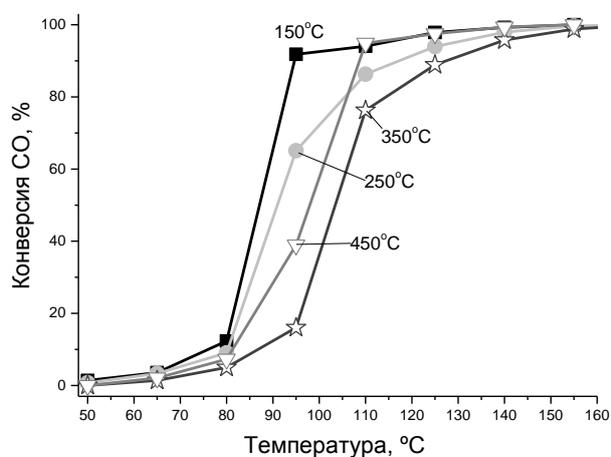


Рисунок 2 – Зависимость конверсии CO от температуры для 5Ag/ZSM-5 (50) катализаторов, сформированных при различных температурах 150 °C, 250 °C, 350 °C и 450 °C

Влияние содержания активного компонента на каталитическую активность образцов Ag/ZSM-5 (50) в реакции низкотемпературного окисления CO

Важным фактором, определяющим активность любого катализатора, является содержание активного компонента. Для оценки данного влияния была приготовлена серия образцов с различным содержанием серебра: 1, 3, 5 и 7 мас.%.

Данные модельные системы были испытаны в реакции окисления CO. Зависимость конверсии CO от температуры для xAg/ZSM -5 (50) (где x – 1, 3, 5 и 7 мас.% серебра) образцов представлена на рисунке 3.

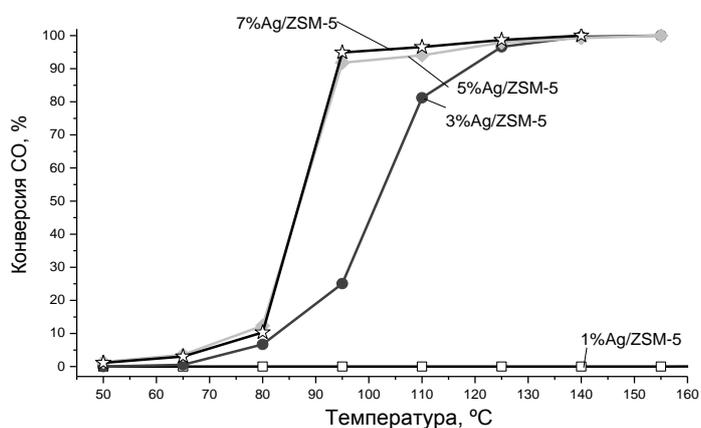


Рисунок 3 - Зависимость конверсии CO от температуры для $x\text{Ag/ZSM-5}$ (50) (где x – 1, 3, 5 и 7 мас.% серебра) катализаторов

Было установлено, что оптимальное содержание серебра составляет 7 мас.% (фактическое содержание серебра в этом образце 4,7 мас.%, таблица 5). Для дальнейших исследований использовались образцы с таким содержанием серебра, обозначаемые в дальнейшем Ag/ZSM-5 (X). Дальнейшее увеличение концентрации активного компонента не привело к росту каталитической активности, по-видимому, вследствие повышения доли малоактивных крупных частиц металла при слишком больших концентрациях.

Оценка воспроизводимости и стабильности катализаторов Ag/ZSM-5 (50)

Хороший катализатор должен обладать не только высокой активностью, но и сохранять ее в течение длительного времени. Для оценки стабильности Ag/ZSM-5 (50) образцов данные каталитические системы были протестированы в течение 4 циклов работы (каждый цикл составил 10 часов) (рис. 4). 100% конверсия CO наблюдалась непрерывно в течение 4 циклов работы. Полученные результаты показали, что катализатор является стабильным в окислении CO в течение длительного периода времени. Однако, активность в первом цикле меньше по сравнению с последующими, дальнейшее изменение активности практически не наблюдалось. Первый цикл привел к переходу серебра в более активное и стабильное состояние, не меняющееся в ходе дальнейших экспериментов.

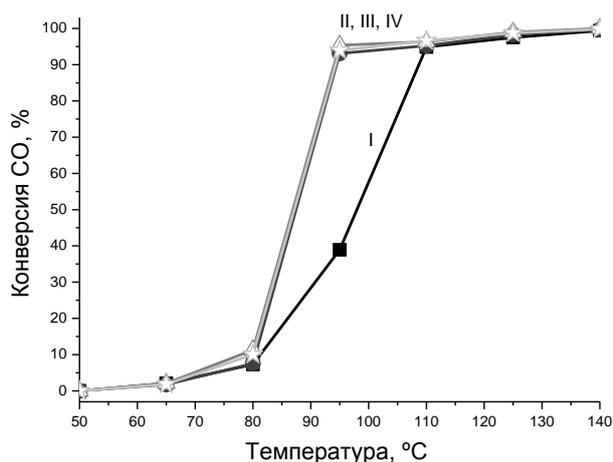


Рисунок 4 - Зависимость конверсии CO от температуры для образца Ag/ZSM-5 (50), сформированного при 150 °C, I-IV циклы работы

Влияние природы носителя и атмосферы предварительной обработки на активность Ag/ZSM-5 катализаторов

Также весьма важными факторами, которые существенно влияют на активность катализаторов, являются природа носителя и атмосфера предварительной обработки. Для изучения этого влияния образцы катализаторов Ag/ZSM-5 с различным соотношением Si/Al (30, 50 и 80) перед проведением процесса окисления CO были обработаны в восстановительной, окислительной и окислительно-восстановительной атмосферах. Температуру обработок варьировали от 300 до 700 °С. Начальная температура обработки 300 °С была выбрана с целью полного разложения предшественника серебра. Затем температуру для каждой обработки повышали на 100 °С с целью определения ее оптимального значения: оптимальная температура восстановительной обработки составила 400 °С, оптимальная температура окислительной обработки - 600 °С, дальнейшее увеличение температуры привело к потере каталитической активности в процессе окисления CO

Результаты исследования влияния атмосферы предварительной обработки на активность катализаторов с различным соотношением Si/Al (30, 50 и 80) представлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние атмосферы предварительной обработки и химического состава носителя (силикатного модуля) на активность 7Ag/ZSM-5 образцов в окислении CO

Si/Al соотношение	Температура 90% конверсии CO (T_{90}), °С		
	H ₂ , 400 °С	O ₂ , 600 °С	O ₂ , 600 °С + H ₂ , 400 °С
5Ag/ZSM-5 (30)	180	120	105
5Ag/ZSM-5 (50)	110	85	80
5Ag/ZSM-5 (80)	85	65	40

Ряд изменения каталитической активности при изменении атмосферы предварительной обработки для всех образцов без исключения можно изобразить следующим образом: восстановительная (H₂) < окислительная (O₂) < последовательная окислительно-восстановительная (O₂ + H₂). Видно, что при обработке образцов в атмосфере кислорода их каталитическая активность возрастает по сравнению с образцами, которые предварительно были обработаны в восстановительной атмосфере, но наилучший эффект достигается при комбинации окислительной и восстановительной атмосфер.

Влияние химического состава носителя (соотношение Si/Al) на каталитическую активность наглядно проиллюстрировано на рисунке 5 (все образцы были предварительно обработаны в окислительно-восстановительной атмосфере). При увеличении соотношения Si/Al каталитическая активность Ag/ZSM-5 существенно возрастает. Образец Ag/ZSM-5

(80) обладает наибольшей активностью в процессе окисления CO после предварительной обработки в окислительно-восстановительной атмосфере - уже при 30 °C наблюдается порядка 10% конверсии CO, а при 50 °C достигается 100% конверсия CO.

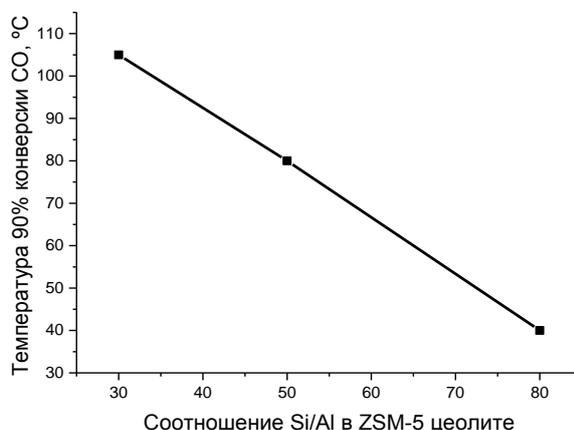


Рисунок 5 - Зависимость температуры 90% конверсии CO (T_{90}) от соотношения Si/Al в образцах Ag/ZSM-5.

3.1.1.2. Окисление 1-октанола

При исследовании каталитических систем Ag/ZSM-5 в процессе селективного жидкофазного окисления 1-октанола, независимо от условий синтеза, химического состава цеолита и условий предварительных обработок, было показано, что данные системы неактивны в исследуемом процессе. Это может быть вызвано несколькими причинами: 1) микропористая структура цеолита затрудняет диффузию реагентов и тем самым лимитирует процесс окисления; 2) сильные кислотные свойства поверхности цеолита также могут препятствовать процессу окисления за счет сильной адсорбции компонентов смеси на поверхности цеолита; возможно, происходит адсорбция растворителя, в нашем случае гептана, вследствие чего происходит блокирование активной поверхности и она становится недоступной для реагентов.

3.1.2. Изучение структурных и электронных свойств

Исходя из вышепредставленных каталитических данных, очевидно, что природа и количество образующихся активных центров регулируется химическим составом носителя и условиями предварительных обработок. Для того, чтобы определить природу

активных центров, условия их формирования и стабилизации, была проведена серия физико-химических исследований.

На рисунке 6 представлены ИК-спектры цеолитов типа ZSM-5 с различным Si/Al соотношением (30, 50 и 80). Данные ИК-спектроскопии указывают на то, что все образцы имеют характерные для высококремнеземного цеолита полосы поглощения. Так, полоса поглощения в области $550\text{-}560\text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебаниям по внешним связям тетраэдров SiO_4 и AlO_4 каркаса, обусловлена присутствием сдвоенных 4-х, 5-ти и 6-ти членных колец и определяет структуру цеолита. Наличие данной полосы поглощения в ИК-спектре цеолита указывает на его принадлежность к семейству пентасила. Отношение интенсивностей полос поглощения $550/450\text{ см}^{-1}$ позволяет судить о чистоте синтезированного образца [266, 268]. Бренstedовская кислотность представлена колебаниями OH-групп в диапазоне $3000\text{-}3800\text{ см}^{-1}$. Интенсивность этих сигналов уменьшается с увеличением соотношения Si/Al, как это можно было ожидать при уменьшении Al центров.

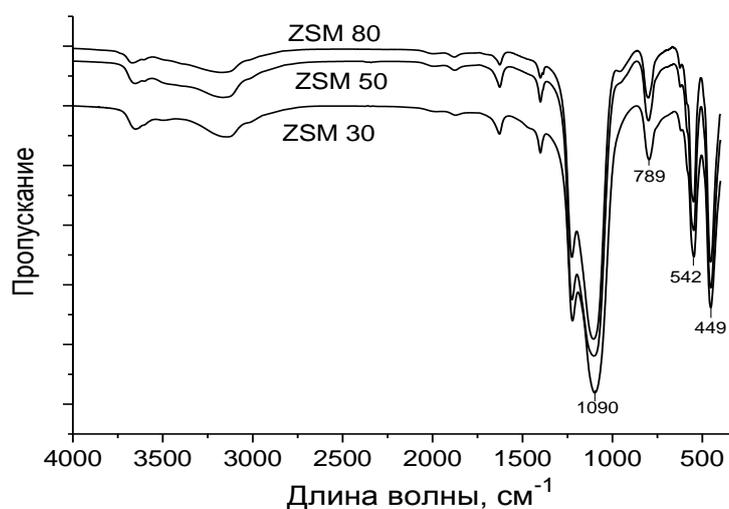


Рисунок 6 – ИК-спектры цеолитов типа ZSM-5 с соотношением Si/Al = 30, 50 и 80

Удельная площадь поверхности цеолитов, рассчитанная с использованием многоточечного метода БЭТ, общий объем пор и характеристики микропор исходных цеолитов и катализаторов на их основе, представлены в таблице 3, изотермы адсорбции-десорбции азота на цеолитах представлены на рисунке 7а.

Таблица 3. Характеристики пористой структуры цеолитов и Ag-содержащих катализаторов

образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	Общий объем пор ($\text{см}^3/\text{г}$)	t-plot			Харват-Кавазое	
			S_{micro} ($\text{м}^2/\text{г}$)	S_{external} ($\text{м}^2/\text{г}$)	V_{micro} ($\text{см}^3/\text{г}$)	V_{micro} ($\text{см}^3/\text{г}$)	W_{micro} (нм)
ZSM-5(30)	426	0.273	315	112	0.127	0.174	0.852
ZSM-5(50)	406	0.254	299	108	0.119	0.165	0.864
ZSM-5(80)	438	0.253	298	140	0.120	0.179	0.870
Ag/ZSM-5(30)	374	0.240	271	104	0.109	0.153	0.844
Ag/ZSM-5(50)	390	0.256	284	106	0.114	0.158	0.840
Ag/ZSM-5(80)	408	0.240	279	129	0.112	0.166	0.865

S_{micro} : удельная поверхность микропор; S_{external} : удельная поверхность мезо- и макропор ($S_{\text{micro}} + S_{\text{external}} = S_{\text{ВЕТ}}$); V_{micro} : объем микропор; W_{micro} – средняя ширина микропор

Высокое значение сорбции при низком относительном давлении ($<0,05$) для всех образцов указывает на микропористую структуру цеолита. Однако, наличие петли гистерезиса на изотермах указывает также на присутствие мезопор. Для сравнения пористости исходных цеолитов и Ag-содержащих катализаторов распределение пор по размерам представлено и для микропор (метод Харвата-Кавазое) и для мезопор (метод Баррета – Джойнера – Халенды (БДХ)) (рис. 7, б-г). Все исследуемые цеолиты имеют схожую удельную поверхность, общий объем пор и объем микропор. Нанесение серебра на поверхность цеолитов приводит к незначительному уменьшению площади поверхности и объема пор, что свидетельствует о локализации части серебра внутри пор цеолитов. При сравнении изменения площади поверхности микро- и мезопор после введения серебра, рассчитанной по методу t-plot (таблица 3, S_{micro} и S_{external}), можно сделать вывод о том, что серебро преимущественно локализуется внутри микропор. Кроме того, существенных изменений объема мезопор не наблюдалось (рис. 7, б-г), в то время как уменьшение средней ширины микропор (таблица 3) и смещение распределения по размерам микропор в сторону меньших размеров пор после введения серебра указывает на то, что серебро преимущественно локализуется в микропорах размером около 9 нм.

Для определения кислотных свойств исходных цеолитов и катализаторов на их основе использовали метод ТПД NH_3 , данные представлены в таблице 4. Для исходных цеолитов наблюдаются только два типа кислотных центров в формах I и III. Идентификация этого низкотемпературного максимума I не была точно проведена, так как

существуют различные точки зрения на природу кислотных центров, связанных с этим сигналом. Ряд исследователей считают, что этот максимум относится к слабокислотным ОН-группам, большинство же исследователей относят этот максимум к адсорбции аммиака на неокислотных терминальных Si–ОН группах, аналогичных силанольным группам кремнезема, принадлежащих как цеолиту, так и сопутствующим примесям, например аморфной фазе. Максимум формы III обусловлены адсорбцией аммиака на сильных Бренстедовских кислотных центрах (БКЦ), принадлежащих цеолиту. С увеличением соотношения Si/Al наблюдается уменьшение концентрации кислотных центров в формах I и III.

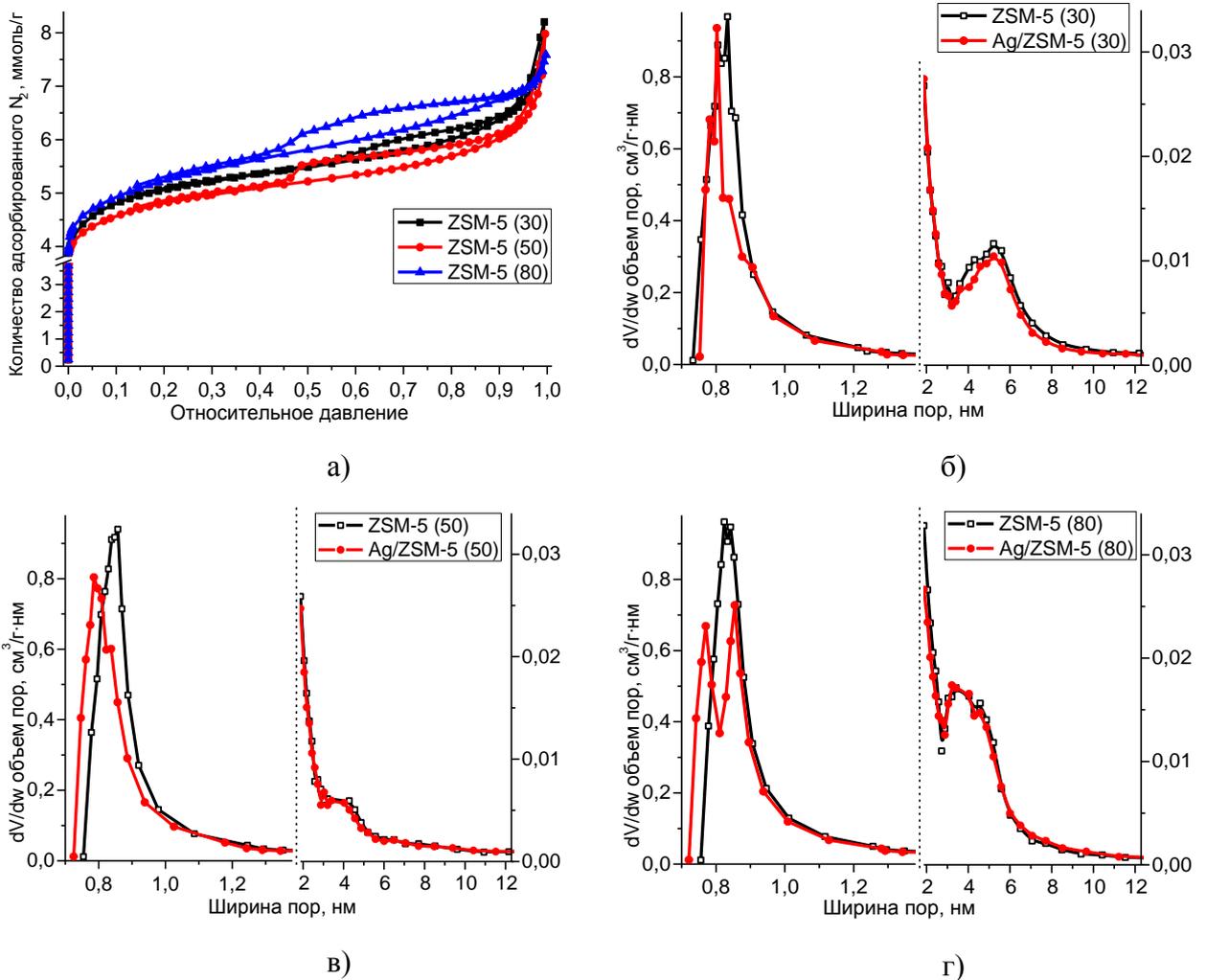


Рисунок 7 - Изотермы адсорбции-десорбции N_2 для цеолитов с различным Si/Al соотношением (а) и распределение пор по размерам полученное с использованием Хорвата-Кавазое (0.7 - 1.4 нм) и Баррета – Джойнера – Халенды (БДХ) (1.8 - 13 нм) методов для цеолитов и Ag/ZSM-5 катализаторов с Si/Al соотношением: 30 (б), 50 (в) и 80 (г)

Таблица 4. Кислотные свойства исходных цеолитов и катализаторов на их основе

Образец	$T_{\max.}, ^\circ\text{C}$				*Концентрация кислотных центров, мкмоль/г				
	T_I	T_{II}	T_{III}	T_{IV}	C_I	C_{II}	C_{III}	C_{IV}	C_Σ
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_Σ – концентрации кислотных центров в формах I, II, III, IV и суммарная, соответственно

После нанесения серебра и проведения последовательной окислительно-восстановительной обработки появляются новые кислотные центры в формах II и IV, где II – это Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) цеолита, образующиеся в процессе дегидратации под воздействием высокотемпературной предобработки (рис. 8), а IV – это ЛКЦ, образующиеся в результате нанесения серебра и обусловленные наличием ионов Ag^+ . Кроме того, по сравнению с исходными цеолитами для катализаторов наблюдается существенное уменьшение концентрации БКЦ (форма III), что обусловлено образованием основных центров Льюиса из БКЦ в процессе дегидратации под воздействием предварительной обработки (рис. 8), на которых локализуются и стабилизируются состояния Ag^+ – новые ЛКЦ, концентрация которых увеличивается с увеличением Si/Al соотношения. Это хорошо коррелирует с результатами каталитических испытаний: в образце с соотношением Si/Al = 80 концентрация Ag^+ (ЛКЦ) наибольшая, и, как следствие, наблюдаются наилучшие каталитические свойства.

Содержание серебра в исследуемых системах определяли методом энергодисперсионной спектроскопии. Результаты представлены в таблице 5.

Согласно результатам, представленным в таблице 5, наиболее активный образец (7Ag/ZSM-5 (80)), как уже упоминалось ранее, фактически содержит около 5 мас.% серебра.

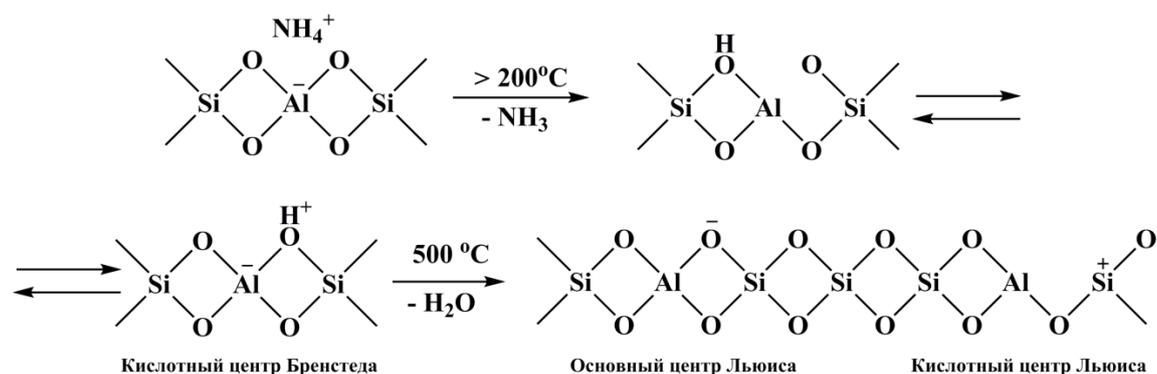


Рисунок 8 - Изменение кислотно-основных свойств поверхности цеолитов под действием температуры

Таблица 5. Содержание серебра в катализаторах

теоретическое содержание Ag, мас.%	фактическое содержание Ag, мас.%
1	0.98
3	2.14
5	3.14
7	4.68

Для изучения фазового состава исследуемых каталитических систем был использован метод РФА (данные не приведены). Анализ спектров, показал отсутствие рефлексов, характерных для серебра, по-видимому, частицы серебра в исследуемых системах меньше 3 - 4 нм (эта величина меньше порога чувствительности метода РФА) или имеют рентгеноаморфную структуру.

Для изучения характера распределения и размеров наночастиц серебра был использован метод ПЭМВР. На рисунке 9 представлены гистограммы распределения частиц серебра по размерам для предварительно обработанных в атмосфере водорода при $T = 300^\circ\text{C}$ в течении 1 часа образцов до и после реакции окисления СО в зависимости от соотношения Si/Al (30, 50 и 80) в цеолите.

Согласно данным ПЭМВР очевидно, что средний размер частиц серебра зависит от химического состава носителя, в данном случае соотношения Si/Al в цеолите (рис. 9). С увеличением соотношения Si/Al диапазон распределения частиц по размерам значительно сужается. Для образцов Ag/ZSM-5 (50) и Ag/ZSM-5 (80) практически не наблюдалось изменения диапазона распределения частиц после каталитического процесса. Напротив, для образца Ag/ZSM-5 (30) наблюдалось значительное изменение распределения частиц по размерам 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.

Для исследования характера восстановления серебра в образцах Ag/ZSM-5 в свежеприготовленном состоянии и после окислительной обработки был использован метод ТПВ. На рисунке 10 (а) представлены профили ТПВ, полученные для свежеприготовленных образцов. Для всех образцов наблюдаются 2 максимума в области температур 120 - 250 °С; важно отметить, что с увеличением силикатного модуля от 30 до 80 наблюдается увеличение вклада высокотемпературного максимума. По данным масс-спектроскопического контроля в данном температурном диапазоне происходит выделение оксида азота, что указывает на восстановление нитрата серебра. Таким образом, для свежеприготовленных образцов характерно восстановление серебра из нитрата серебра (большая площадь пика в профилях ТПВ указывает на то, что почти всё серебро находится в этом состоянии).

На рисунке 10б представлены профили ТПВ для образцов после окислительной предобработки при 600 °С. Для всех катализаторов наблюдается значительно меньшая интенсивность поглощения водорода, по сравнению со свежеприготовленными образцами (рис. 10, а). При этом важно отметить, что восстановление происходит из нескольких состояний. Прежде всего не наблюдается выделения NO₂ (данные не приведены), что указывает на полное разложение нитрата серебра после окислительной обработки. Наиболее интенсивное поглощение водорода наблюдается в области температур 40 - 250 °С. В области низких температур наблюдается максимум поглощения водорода при 83 °С и двойной максимум в интервале температур 152 - 183 °С, что связано с восстановлением оксидоподобных структур серебра (поверхностный оксид серебра, высокодисперсный оксид серебра и др.) [269, 270]. С увеличением силикатного модуля от 30 до 80 наблюдается увеличение вклада этого двойного пика.

В высокотемпературной области наблюдается появление нескольких максимумов поглощения водорода (при 345 и 440 °С). Эти максимумы относят к восстановлению ионного серебра, сильно взаимодействующего с носителем [271].

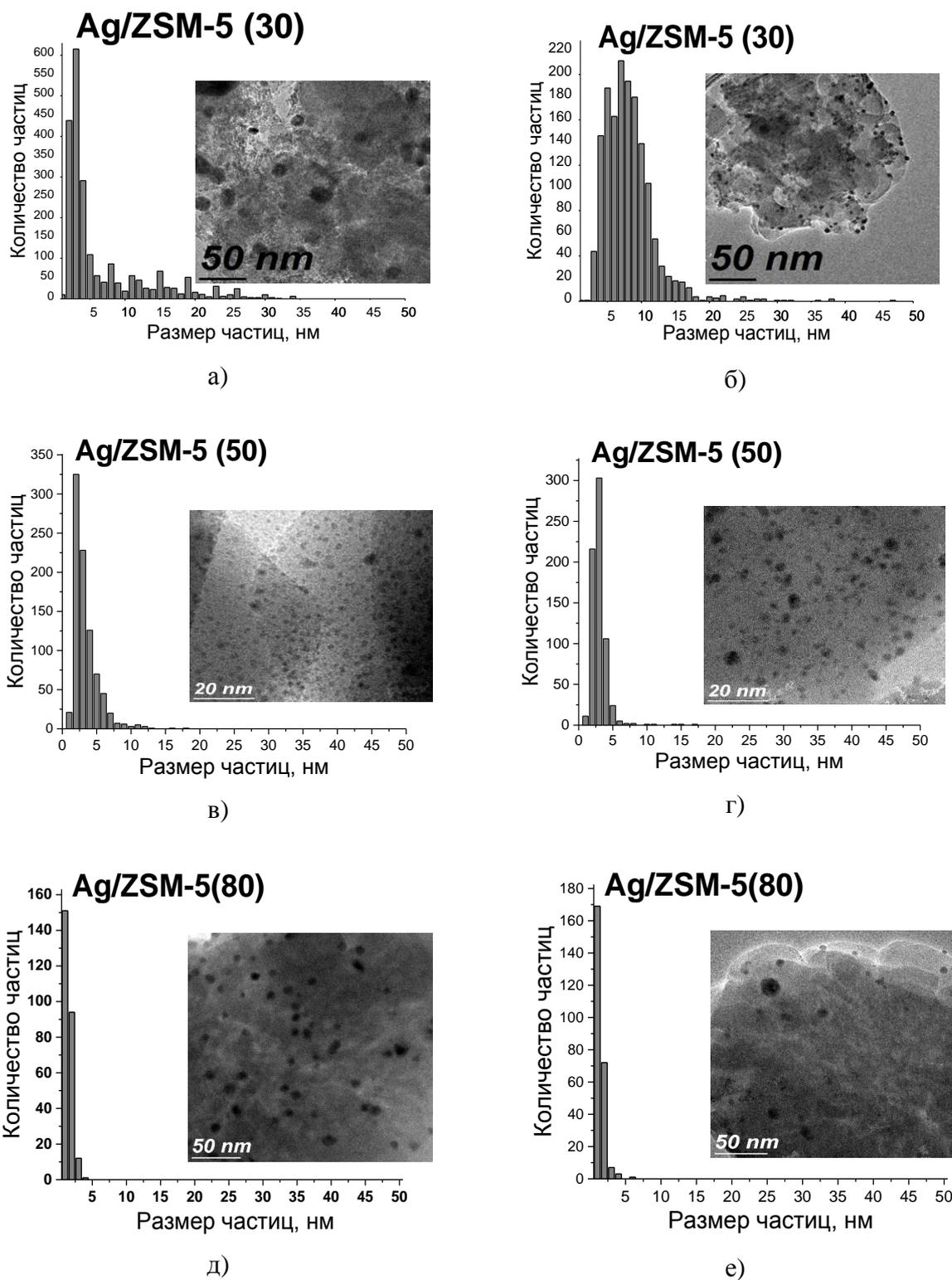


Рисунок 9 – Распределение частиц по размерам для образцов 5Ag/ZSM-5 с различным соотношением Si/Al (30, 50 и 80), предварительно обработанных в атмосфере водорода при $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 1 часа, до (а, в, д) и после окисления CO (б, г, е)

Интересно отметить, что для образца Ag/ZSM-5 (30) наблюдается появление ещё одного высокотемпературного максимума поглощения водорода при $570\text{ }^{\circ}\text{C}$, который, по-

видимому, обусловлен восстановлением ионного серебра, взаимодействующего с катионами алюминия в изолированных позициях вне каркаса цеолита, что в условиях глубокой дегидратации приводит к очень сильному электронно-акцепторному взаимодействию, и, соответственно, чем выше содержание внекаркасного алюминия в образце, тем вероятнее образование центров такого типа. В силу этого очень сильного взаимодействия данные состояния серебра, вероятно, не принимают активного участия в каталитическом процессе

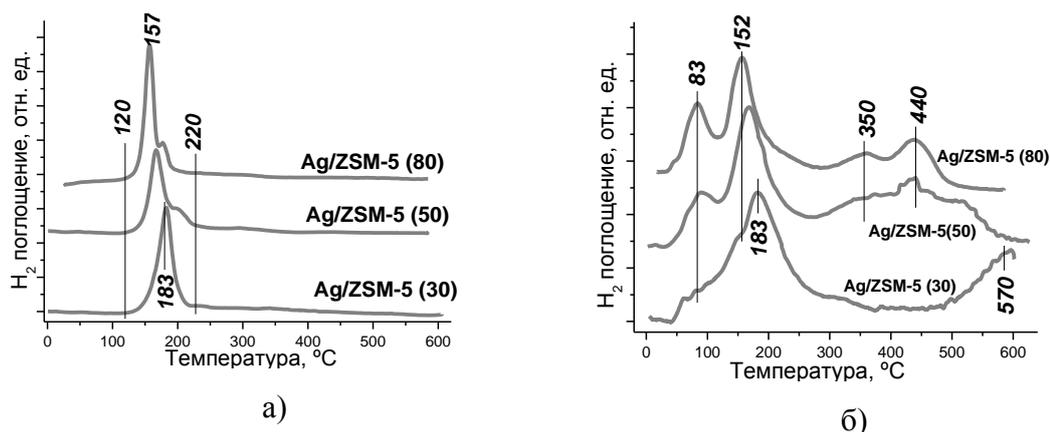


Рисунок 10 - ТПВ профили 5Ag/ZSM-5 образцов: свежеприготовленные (а) и после окислительной обработки при 600 °C (б)

Таким образом, после проведения окислительной предобработки часть серебра (50 – 60%) переходит в восстановленное состояние в результате термического восстановления нитрата серебра. Однако данные ТПВ также указывают, что часть серебра находится в ионной форме, при этом в нескольких состояниях: в виде высокодисперсных оксидоподобных структур (низкотемпературные пики), а также в ионных (возможно частично заряженных кластерных) формах, хорошо стабилизированных носителем (пики выше 300 °C). С повышением силикатного модуля наблюдается увеличение количества оксидоподобного серебра, а также значительное увеличение доли кластерного и ионного серебра.

Для оценки влияния атмосферы предварительной обработки на электронное состояние серебра в зависимости от химического состава носителя был использован метод ЭСДО. На рисунке 11 представлены УФ-спектры для свежеприготовленных Ag/ZSM-5 образцов (а) и образцов после последовательной окислительно-восстановительной предобработки (б). Полоса поглощения при 310 нм в УФ-спектрах свежеприготовленных образцов относится к крупным агрегатам частиц серебра и/или поверхностной пленке серебра (межзональные электронные переходы и внутренний фотоэффект) [272]. Следует

отметить, что интенсивность данного поглощения максимальна для образца с соотношением $\text{Si}/\text{Al} = 30$.

После предобработки исследуемых катализаторов в последовательной окислительно-восстановительной атмосфере в УФ спектрах наблюдается появление несколько полос поглощения не характерных для свежеприготовленных образцов (рис. 11, б): поглощение при 217 нм относится к $4d^{10} - 4d^95s^1$ переходам в Ag^+ ; поглощение в диапазоне 270 – 290 нм и 360 – 390 нм связано с полосами переноса заряда в $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ($n = 2 - 7$) [272].

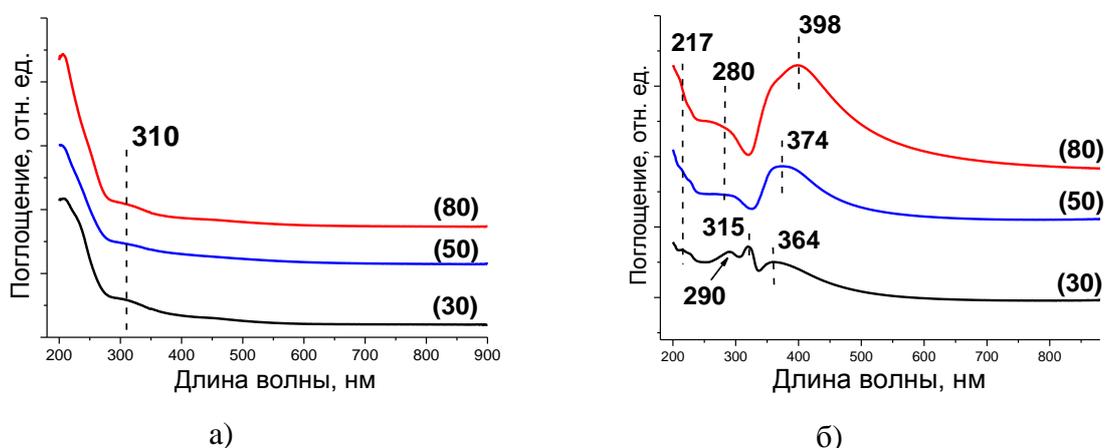


Рисунок 11 - УФ-спектры 5Ag/ZSM-5 образцов с различным Si/Al соотношением в цеолите (30, 50 и 80): свежеприготовленные (а) и после последовательной окислительно-восстановительной обработки (б)

Кроме того, поглощение в диапазоне 360 – 398 нм относится к кластерам серебра размером около 1 нм и оно максимально для образца с соотношением $\text{Si}/\text{Al} = 80$, что хорошо согласуется с данными ПЭМ (рис. 9) - только для этого образца наблюдается наибольшее количество частиц размером около 1 нм. Стабильная полоса поглощения при 315 нм наблюдается только для Ag/ZSM-5 (30) образца. Как уже отмечалось выше, данное поглощение относится к крупным агрегатам частиц серебра и/или поверхностной пленке серебра, при этом интенсивность данного сигнала увеличилась после предобработки, что может быть связано с агрегацией частиц серебра. Эти данные также хорошо коррелируют с результатами ПЭМ (рис. 9, а и б) - только для этого образца наблюдается наибольший вклад частиц большого размера (более 10 нм).

ИК-спектры CO, адсорбированного на xAg/ZSM-5 (50) (где x – 1, 3, 5 и 7 мас.% Ag) образцах, предварительно обработанных в вакууме при $T = 100$ °C в течении 1 часа, представлены на рисунке 12. Полосы поглощения в диапазоне $2170 - 2190$ cm^{-1}

соответствуют линейным карбонилам $\text{Ag}^+\text{-CO}$ [273 - 280]. Форма сигналов и характер их изменения после проведения процесса окисления CO позволяет предположить наличие двух ионных состояний серебра с поглощением в области 2180 и 2195 см^{-1} . Положение полос поглощения карбонильных комплексов зависит от эффективного заряда ионов металла. Сигнал при 2195 см^{-1} можно отнести к комплексам ионов Ag^+ , расположенных внутри структуры цеолита. Такие состояния имеют наивысший эффективный заряд из-за сильного взаимодействия металл-носитель [281]. Поглощение в области 2180 см^{-1} может быть отнесено к карбонилам серебра, расположенным на внешней поверхности носителя. Это подтверждается формой полосы поглощения для образца $1\% \text{ Ag}$: низкая концентрация серебра приводит к образованию большей доли ионов, расположенных внутри структуры цеолита и, следовательно, имеет более интенсивный сигнал при 2195 см^{-1} .

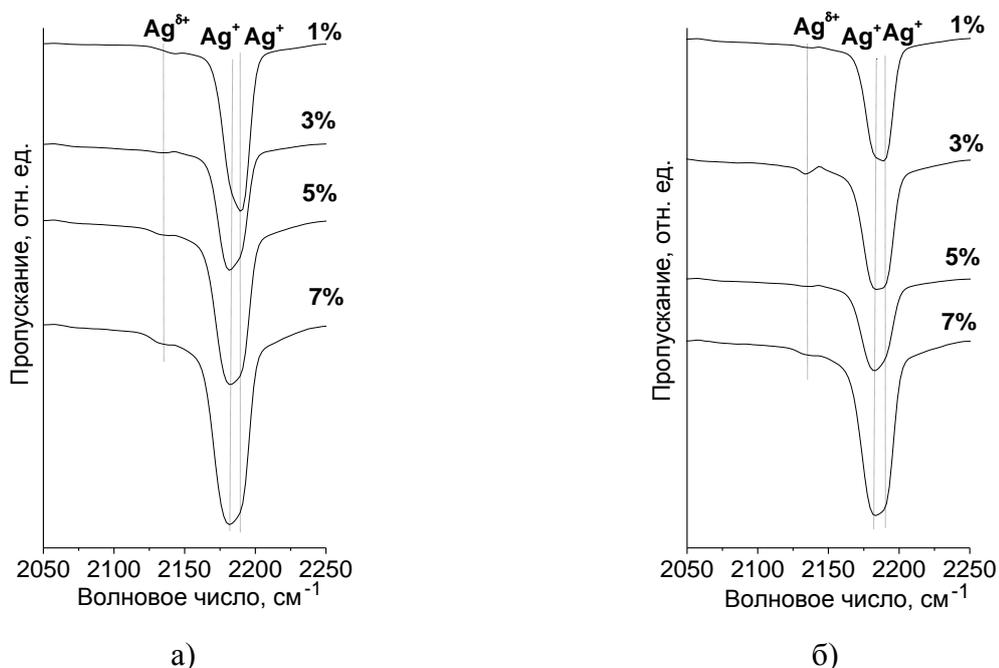


Рисунок 12 – ИК-спектры CO , адсорбированного на $x\text{Ag}/\text{ZSM-5}$ (50) (где x – 1, 3, 5 и 7 мас.% Ag) до (а) и после (б) окисления CO

Кроме того, в некоторых спектрах наблюдалось появление полосы при 2130 см^{-1} . Возможно, это связано с комплексами $\text{Ag}^{\delta+}\text{-CO}$ на заряженных кластерах серебра $\text{Ag}_n^{\delta+}$. Более низкий эффективный заряд ионов серебра может быть результатом электронодонорного эффекта соседних металлических атомов серебра Ag^0 . CO не адсорбируется на Ag^0 при комнатной температуре, поэтому низкая интенсивность полосы

при 2130 см^{-1} может быть следствием слабой адсорбционной способности таких состояний ($\text{Ag}^{\delta+}$) из-за низкого эффективного заряда, а не их малой концентрации.

Анализ спектров образцов показал, что после окисления CO интенсивность полос поглощения карбониллов Ag^+-CO незначительно уменьшается (рис. 12, б), за счет частичного восстановления ионов серебра. Тем не менее, серебряные ионные состояния являются довольно стабильными и малочувствительны к окислительно-восстановительным процедурам, что подтверждается на примере образца 7Ag/ZSM-5 (50). Окислительно-восстановительная обработка катализатора в реакционной среде или в атмосфере кислорода при 100 и 300 °C не привела к значительным изменениям в положении и интенсивности карбонильных сигналов (рис. 13).

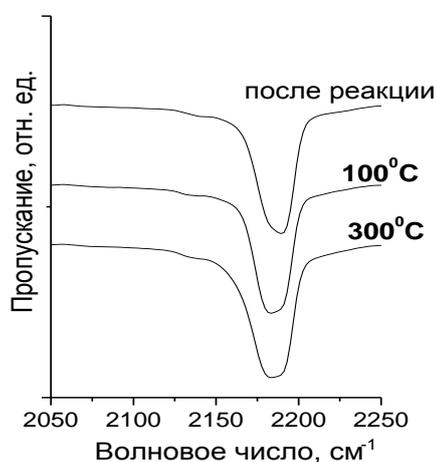


Рисунок 13 – ИК-спектры CO, адсорбированного на 7Ag/ZSM-5 (50) после окисления CO и обработки в O_2 при 100 и 300 °C в течение 1 часа.

Для изучения характера изменения электронного состояния серебра на поверхности цеолита ZSM-5 (80) до и после реакции окисления CO был использован метод РФЭС. Перед проведением эксперимента образцы были предварительно восстановлены при $T = 300\text{ °C}$, поэтому следует ожидать, что большая часть серебра будет находиться в восстановленном состоянии; кроме того, также следует учитывать возможное восстановление серебра под действием рентгеновского пучка. Ag3d РФЭ спектры представлены на рисунке 14. Серебро на поверхности цеолита и до и после реакции находится в двух состояниях с энергиями связи $E_{\text{св}}(\text{Ag}3d_{5/2}) = 368,5 - 369\text{ эВ}$ и $E_{\text{св}}(\text{Ag}3d_{5/2}) = 367,2 - 367,3\text{ эВ}$. Пик с энергией связи $E_{\text{св}}(\text{Ag}3d_{5/2}) = 368,5 - 369\text{ эВ}$ обусловлен наличием малых серебряных кластеров (для высокодисперсных частиц металлов, нанесенных на оксидные носители возможен сдвиг в сторону больших энергий связи до 1

– 2 эВ [282]. Пик с энергией связи $E_{св}(Ag3d_{5/2}) = 367,1 - 367,2$ эВ относится к иону Ag^+ . 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.

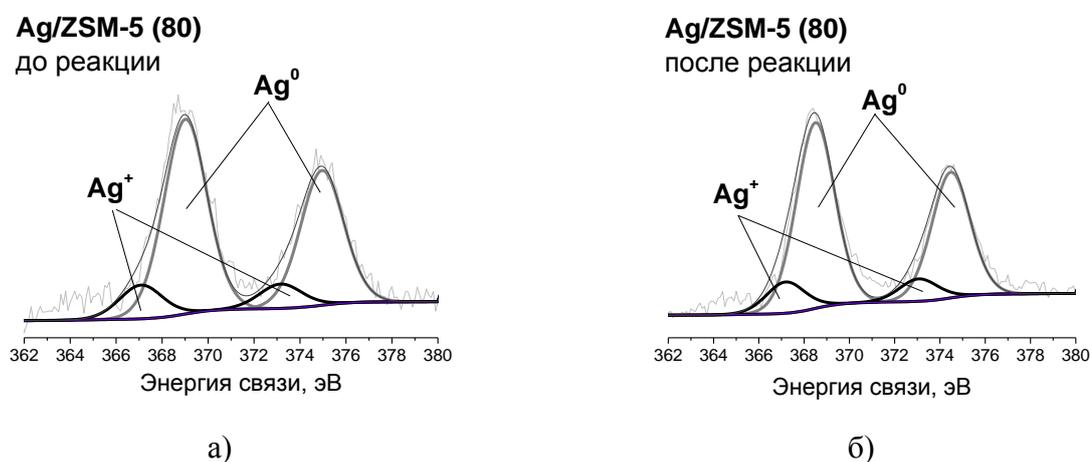


Рисунок 14 - Ag3d РФЭ спектры Ag/ZSM-5 (80) до (а) и после (б) окисления CO

Каковы причины различий в активности образцов с различным соотношением Si/Al после различных предварительных обработок? Очевидно, что природа и количество образующихся активных центров регулируется химическим составом носителя и условиями предварительных обработок. Анализ литературных данных [233, 234, 283 - 297] позволяет предположить ряд факторов, определяющих активность серебросодержащих систем: а) структура носителя; б) кислотность цеолита; в) размер наночастиц серебра; г) количество нанесенного металла; д) электронное состояние нанесенного металла и его стабильность во время окислительно-восстановительных обработок.

Природа носителя и атмосфера предварительной обработки являются одними из самых важных факторов, которые существенно влияют на активность катализаторов (которая, в свою очередь, определяется структурными и электронными свойствами нанесенного металла).

Влияние данных факторов неоднократно обсуждалось в литературе, но единого мнения по поводу того, как именно влияют эти факторы на формирование активных центров, на данный момент не существует. Несмотря на большое число публикаций, вопрос о природе активного центра до сих пор является предметом многочисленных дискуссий. Адсорбционные исследования показали корреляцию между активностью катализатора и кислотностью цеолита. Однако, брэнстедовские кислотные центры не

проявляют собственной каталитической активности, т.к. исходный цеолит не активен в исследуемой реакции. Очевидно, протонные кислотные центры влияют на формирование активных состояний нанесенного серебра, в частности, на размер наночастиц металла и их электронное состояние.

Согласно результатам ТПД NH_3 (таблица 4), после нанесения серебра и проведения предварительной окислительно-восстановительной обработки 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^+), а IV – это ЛКЦ, образующиеся в результате нанесения серебра и обусловленные наличием Ag^+ . Кроме того, по сравнению с исходными цеолитами для катализаторов наблюдается существенное уменьшение концентрации БКЦ (форма III), что обусловлено образованием основных центров Льюиса из БКЦ в процессе дегидратации под воздействием предварительной обработки, на которых локализуются и стабилизируются состояния Ag^+ (рис. 8), концентрация которых увеличивается с увеличением соотношения Si/Al.

Наличие стабильных ионных состояний серебра в образцах после предварительных обработок и каталитического процесса также подтверждают данные ТПВ, УФ, ИК СО и РФЭ спектроскопии.

Обработка катализаторов в атмосфере водорода привела к появлению сравнительно невысокой низкотемпературной (менее $100\text{ }^\circ\text{C}$) активности, и, следовательно, к образованию незначительного количества активных центров. Из данных ТПВ следует (рис. 10), что для свежеприготовленных образцов характерно восстановление серебра из нитрата серебра, для всех образцов наблюдаются 2 максимума в области температур $120\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$. Анализ данных УФ спектроскопии показал, что в свежеприготовленных образцах нет полос поглощения, соответствующих ионам и кластерам серебра (рис. 11).

При обработке катализаторов в атмосфере кислорода наблюдается существенное увеличение активности в процессе окисления СО. Высокотемпературная окислительная обработка приводит к образованию нескольких состояний металла на поверхности носителя, о чем свидетельствуют данные ТПВ (рис. 10, б), РФЭС (рис. 14) и УФ (рис. 11, б). В области низких температур наблюдается появление нескольких максимумов поглощения водорода при $83\text{ }^\circ\text{C}$ и двойной максимум в интервале температур $152\text{--}183\text{ }^\circ\text{C}$, что связано с восстановлением оксидоподобных структур серебра (поверхностный оксид серебра, высокодисперсный оксид серебра и др.). С увеличением силикатного модуля от 30 до 80 наблюдается увеличение вклада этого двойного пика. В высокотемпературной области наблюдается появление нескольких максимумов поглощения водорода (при 345 и

440 °C), интенсивность которых возрастает с увеличением силикатного модуля. Данное поглощение относится к восстановлению ионного серебра (возможно, в виде заряженных кластеров), сильно взаимодействующего с носителем. Формирование кластеров $Ag_n^{\delta+}$ в этих образцах обнаруживается также методом УФ (рис. 11, б, поглощение в диапазоне 270 – 290 нм и 368 – 392 нм; следует отметить, что интенсивность данного поглощения максимальна для образца с соотношением $Si/Al = 80$, что также хорошо согласуется с данными ТПВ). Для образца $Ag/ZSM-5$ (30) наблюдается появление ещё одного высокотемпературного максимума поглощения водорода при 570 °C. И как уже отмечалось выше, в силу очень сильного взаимодействия с носителем эти центры, вероятно, не принимают активного участия в каталитическом процессе.

Следует отметить, что согласно данным РФЭ спектроскопии (рис. 14) для самого активного образца $5Ag/ZSM-5$ (80) в РФЭ спектрах практически не наблюдалось изменения соотношения металл/ион после проведения каталитического процесса, что свидетельствует о хорошей стабилизации Ag^+ состояний в данном образце.

Очевидно, ключевую роль в проявлении каталитических свойств серебра играет его электронное состояние. Хотя размер частиц металла также прямо связан с его электронным состоянием, т.к. высокодисперсные частицы легче окисляются и сильнее взаимодействуют с носителем.

Согласно данным ПЭМВР (рис. 9), для большинства образцов размер наночастиц серебра находится в достаточно узком диапазоне 1-4 нм. Отсутствие сигналов серебра в РФА спектрах (не приведены), также подтверждает высокую дисперсность частиц. Реакционная среда незначительно влияет на распределение частиц по размерам, за исключением образца $Ag/ZSM-5$ (30), для которого это влияние существенно. Кроме того, согласно представленным данным, очевидно, что средний размер частиц серебра очень сильно зависит от природы носителя. С увеличением соотношения Si/Al диапазон распределения частиц по размерам значительно сужается вместе с увеличением активности. Очевидно, что серебро проявляет высокую активность в реакциях низкотемпературного окисления также только в высокодисперсном состоянии, аналогично золотосодержащим катализаторам, в которых только частицы размером менее 3 нм являются активными в окислении CO [270, 271, 298 - 302]. Часть этих высокодисперсных частиц (кластеров) не обнаруживается методом ПЭМ и РФА, и проявляется только в УФ спектрах. Точный их размер неизвестен, но полученные данные позволяют предположить, что наиболее активны частицы размером менее 2 нм; более крупные частицы, вероятно, являются просто «зрителями процесса». Кроме того, согласно

данным БЭТ (таблица 3, рис. 7), та часть серебра, которая локализуется в микропорах цеолита, имеет размер менее 0,9 нм.

Таким образом, сопоставление результатов физико-химических и каталитических измерений показывает, что катализатор Ag/ZSM-5 (80) имеет более высокую концентрацию Ag^+ состояний и самую высокую каталитическую активность среди исследованных образцов. В свою очередь, активность определяется эффективной стабилизацией ионного серебра на поверхности цеолита, которая достигается по средствам подбора оптимального Si/Al соотношения и оптимальной предварительной обработки. Очевидно, что в процессе приготовления образцов БКЦ препятствуют стабилизации ионного серебра в сильно связанной форме на поверхности цеолита. Когда серебро на цеолит наносят методом ионного обмена, поверхностные протоны способствуют стабилизации металла. Но в настоящей работе для приготовления образцов был использован метод пропитки по влагоемкости; поверхностные протоны в данном случае, наоборот, могут конкурировать с ионами серебра. Поэтому стабилизации ионных форм серебра можно достичь только средствами дополнительной предобработки, которая будет способствовать уменьшению концентрации БКЦ; в данном случае это последовательная окислительно-восстановительная обработка. Действие последней обусловлено следующим: окислительная обработка приводит к: 1) разложению прекурсора серебра на поверхности цеолита с образованием нескольких состояний серебра: металлического, ионного и кластерного; 2) дегидратации поверхности цеолита и образованию основных центров Льюиса из БКЦ, на которых локализуются и стабилизируются Ag^+ состояния; 3) образованию адсорбированных форм кислорода, которые промотируют процесс окисления; а последующая восстановительная предобработка, вероятно, частично восстанавливает ионное серебро, формируя оптимальный эффективный заряд δ^+ ($0 < \delta^+ < 1$). Ранее в работах [303, 304] было доказано, что селективное окисление спиртов на серебряных катализаторах осуществляется на ионных активных центрах с максимальным эффективным зарядом, а полное окисление осуществляется на активных центрах с минимальным эффективным зарядом. Также существует точка зрения, что последующая восстановительная обработка приводит к частичной агрегации наночастиц серебра с образованием дефектных частиц, на которых адсорбция CO и кислорода происходит легче и быстрее, чем на недефектных частицах [300].

Таким образом, проведенные исследования позволяют предположить, что активными центрами Ag-цеолитных катализаторов в низкотемпературном окислении CO

являются ионы Ag^+ , а также заряженные кластеры $\text{Ag}_n^{\delta+}$, сильно взаимодействующие с носителем. Размер таких кластеров, видимо, не превышает 2 нм.

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

3.2.1. Изучение каталитических свойств

3.2.1.1. Окисление монооксида углерода

Представленные ниже результаты опубликованы в работе [305]

На рисунке 15 представлены результаты каталитических исследований систем на основе серебра, нанесенного на немодифицированный и модифицированный оксидами железа, церия и лантана оксид титана в реакции окисления СО. Согласно полученным результатам, конверсия СО для систем $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ и $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ наблюдается от $\sim 35^\circ\text{C}$, а для Ag/TiO_2 и $\text{Ag}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ от $\sim 95^\circ\text{C}$. Следовательно, введение CeO_2 и Fe_2O_3 в систему приводит к смещению начала реакции в область более низких температур, предположительно за счет более эффективного взаимодействия металл-носитель и как следствие хорошей стабилизации активных центров. 90% конверсия СО на церий и железосодержащих образцах наблюдается при $T = 110^\circ\text{C}$ и $T = 125^\circ\text{C}$, соответственно. Для системы $\text{Ag}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ температурная зависимость проходит через максимум ($T = 200^\circ\text{C}$, конверсия СО 57%), что, может быть обусловлено несколькими причинами: 1) наличие активных центров различной природы; 2) образование поверхностного соединения серебра с носителем; 3) восстановление ионного серебра до металлического состояния в ходе реакции, что в свою очередь является следствием слабого взаимодействия серебра с носителем. Образец Ag/TiO_2 оказался наименее активным среди исследуемых катализаторов. Наибольшая конверсия СО на этом образце во всем диапазоне исследованных температур, наблюдалась при $T = 155^\circ\text{C}$ и составляла порядка 6%. Данные результаты могут быть обусловлены несколькими причинами: 1) немодифицированный оксид титана является неподходящим носителем для серебра, т. е. взаимодействие металл-носитель очень слабое и это является причиной агрегации частиц серебра на поверхности носителя в условиях реакции; 2) напротив, очень сильное взаимодействие металл-носитель, которое приводит к образованию поверхностного соединения серебра с носителем; 3) восстановление ионного серебра до металлического состояния в ходе реакции, что в свою очередь также является следствием слабого взаимодействия серебра с носителем.

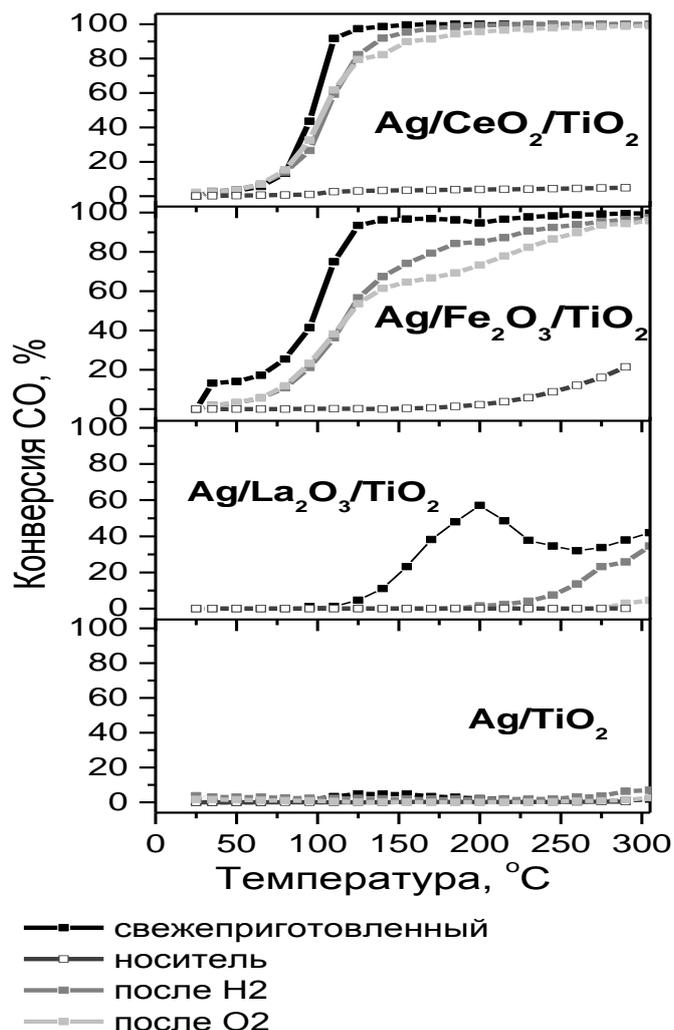


Рисунок 15 – Зависимость конверсии CO от температуры для катализаторов $\text{Ag}/(\text{M}_x\text{O}_y)/\text{TiO}_2$ (где M_xO_y - CeO_2 , La_2O_3 и Fe_2O_3) в свежеприготовленном состоянии и после обработок в H_2 и O_2 при $T = 300$ °C.

Для исследования характера изменения каталитической активности под воздействием атмосферы предварительной обработки, исследуемые каталитические системы перед проведением процесса окисления CO были обработаны в атмосфере H_2 и O_2 при $T = 300$ °C (рис. 15). Было установлено, что независимо от атмосферы предварительной обработки (H_2 или O_2) для всех исследуемых модельных систем наблюдается потеря каталитической активности по сравнению со свежеприготовленными образцами. Системы $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ и $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, оказались менее подвержены влиянию окислительно-восстановительных обработок, что говорит о более эффективной стабилизации активных центров в данных образцах.

3.2.1.2. Окисление 1-октанола

В таблице 6 представлены результаты оценки каталитической активности систем на основе серебра, нанесенного на немодифицированный и модифицированный оксидами церия, железа и лантана оксид титана в реакции жидкофазного окисления 1-октанола. Из представленных данных видно, что активность в процессе окисления 1-октанола хорошо коррелирует с активностью данных систем в процессе окисления CO.

Таблица 6. Влияние атмосферы предварительной обработки и природы модифицирующей добавки на показатели активности и селективность Ag/M_xO_y/TiO₂ образцов (где M_xO_y – La₂O₃, CeO₂ или Fe₂O₃) в процессе жидкофазного окисления 1-октанола

Образец	Обработка	Конверсия, мол.%	Селективность, мол.%		
			альдегид	эфир	кислота
Ag/CeO ₂ /TiO ₂	свежеприготовленный	12,3	92,1	3,0	4,9
	после H ₂	7,7	92,4	3,4	4,2
	после O ₂	8,0	93,3	3,8	2,9
Ag/Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	свежеприготовленный	7,6	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 ₂ O ₃ /TiO ₂	свежеприготовленный	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	свежеприготовленный	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

Наибольшей активностью в данном процессе обладают Ag/CeO₂/TiO₂ и Ag/Fe₂O₃/TiO₂, конверсия 1-октанола за 6 часов для этих образцов составила 12,25 и 7,64 мол.%, соответственно. При этом конверсия не выходит на плато и, следовательно, можно ожидать увеличения конверсии с увеличением времени реакции. Практически для всех изучаемых систем селективность по альдегиду составляет более 90%. Предварительные обработки приводят к потере активности.

С целью определения природы активных центров серебряных катализаторов и условий их формирования был проведен комплекс физико-химических исследований.

3.2.2. Изучение структурных и электронных свойств $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ катализаторов

В таблице 7 представлены результаты измерения удельной поверхности носителей и катализаторов, а также фактическое содержание серебра в исследуемых системах, определенное методом энергодисперсионной спектроскопии.

Согласно данным, представленным в таблице 7, удельная поверхность оксида титана уменьшается на 20% после модифицирования ($45 \text{ м}^2/\text{г}$), независимо от природы модификатора. Дальнейшее осаждение серебра не приводит к изменению удельной поверхности, за исключением немодифицированного TiO_2 . Содержание серебра во всех образцах составило около 2 мас. %.

Таблица 7. Текстуальные свойства носителей и катализаторов и содержание серебра в исследуемых катализаторах

Образец	$S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$		Содержание Ag, мас.%
	Носитель	Катализатор	
Ag/TiO_2	55,5	43,3	1,7
$\text{Ag}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	45,3	47,4	2,3
$\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	43,4	46,3	2,1
$\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	45,5	44,0	1,8

Для изучения фазового состава исследуемых каталитических систем использовали метод РФА. На рисунке 16 представлены рентгенограммы, полученные для восстановленных при $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ систем $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (где $\text{M}_x\text{O}_y - \text{La}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$ или Fe_2O_3). Отсутствие рефлексов, характерных для серебра и модификаторов указывает на малые размеры частиц серебра и оксидов металлов (менее 3 - 4 нм, меньше порога чувствительности метода РФА) или их аморфную структуру.

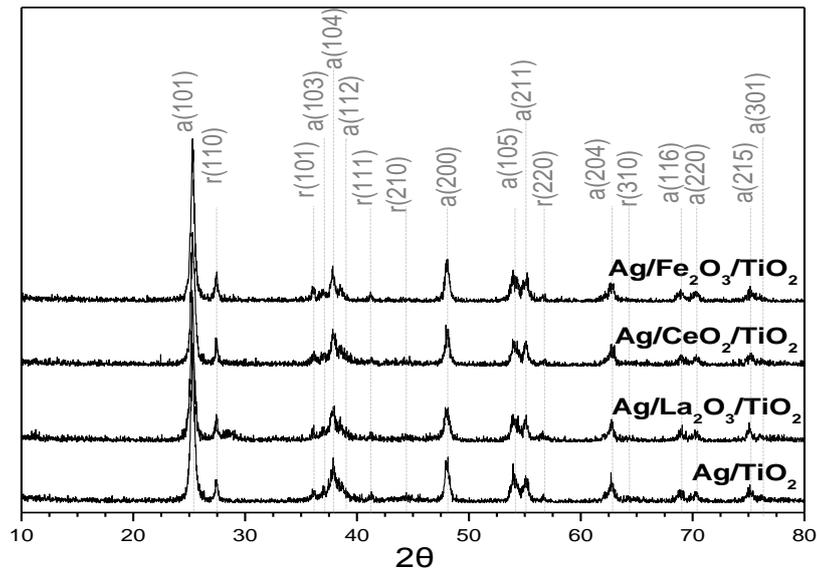
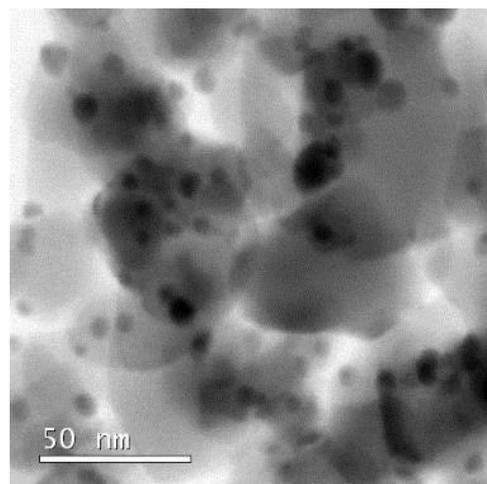
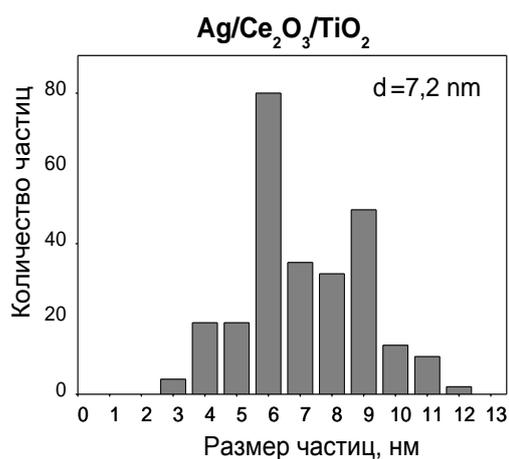
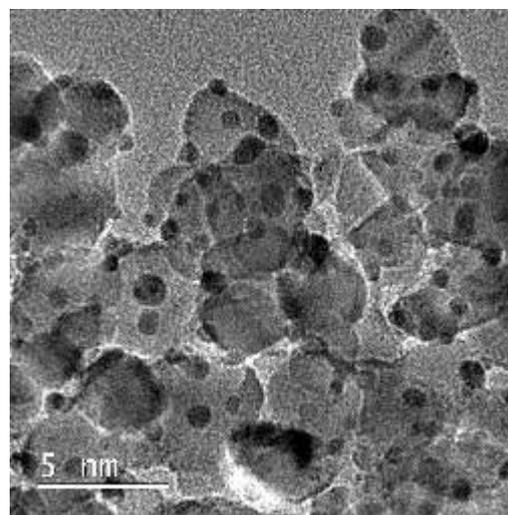
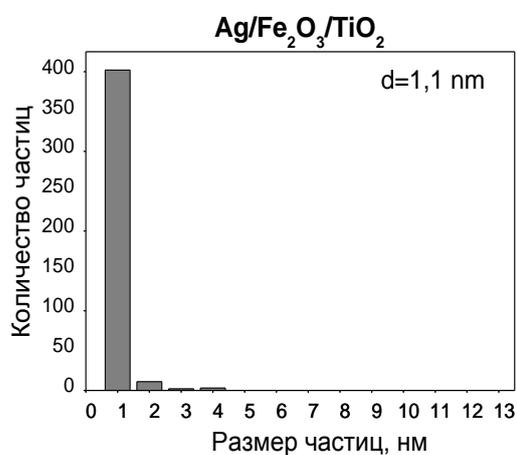


Рисунок 16 – Рентгенограммы, полученные от восстановленных при $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (где M_xO_y – La_2O_3 , CeO_2 или Fe_2O_3 , TiO_2 – 70% анатаз (a), 30% рутил (r)) систем

Для изучения размеров частиц серебра и характера их распределения в образцах $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (где M_xO_y – La_2O_3 , CeO_2 или Fe_2O_3), предварительно обработанных в атмосфере водорода при $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, был использован метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) (рис. 17). Результаты показали, что для наиболее активного образца $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ наблюдается довольно широкое распределение частиц по размерам - 2 – 12 нм, средний размер частиц серебра составил 7,2 нм. Однако, согласно данным РФА (рис. 16) рефлексы, характерные для серебра, отсутствуют на рентгенограмме. Это может быть обусловлено двумя причинами: 1) частицы, наблюдаемые на ПЭМ изображении имеют аморфную структуру; 2) большая часть серебра в данном образце имеет размер частиц менее 1 нм, что ниже порога чувствительности метода ПЭМВР. Первая причина является маловероятной, так как образцы перед проведением РФА были предобработаны в атмосфере H_2 при $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч. Кроме того, согласно литературным данным, частицы серебра и оксида церия имеют близкие оптические характеристики на ПЭМ изображениях [306]. Методом ПЭМВР с применением Z-контраста было подтверждено, что распределение частиц по размерам соответствует частицам серебра. Оксид церия равномерно распределен по поверхности носителя (рис. 18). Таким образом, на основании выше представленных данных можно предположить, что большая часть частиц серебра в церийсодержащем образце имеет размер менее 1 нм.



а)



б)

Рисунок 17 – ПЭМ изображения и распределение частиц по размерам для Ag/CeO₂/TiO₂ (а) и Ag/Fe₂O₃/TiO₂ (б) систем предварительно обработанных в атмосфере водорода при T = 300 °C

Для Ag/Fe₂O₃/TiO₂ образца наблюдается достаточно узкое распределение частиц по размерам, 1-4 нм, со средним размером частиц 1,1 нм. На поверхности немодифицированного и модифицированного оксидом лантана оксиде титана не было обнаружено частиц серебра. При использовании метода ПЭМВР с применением Z-контраста было показано, что серебро в данных образцах присутствует (рис. 19). Вероятно, в этих образцах серебро находится в виде поверхностного соединения с носителем, либо в виде высокодисперсных частиц (отсутствие сигналов, характерных для серебра в РФА спектрах, рис. 16), контрастность которых недостаточна для того, чтобы зафиксировать их методом ПЭМВР. Кроме этого, также не исключено «наполнение» пленки оксиде титана на металлические частицы, как ранее отмечалось в литературе [307].

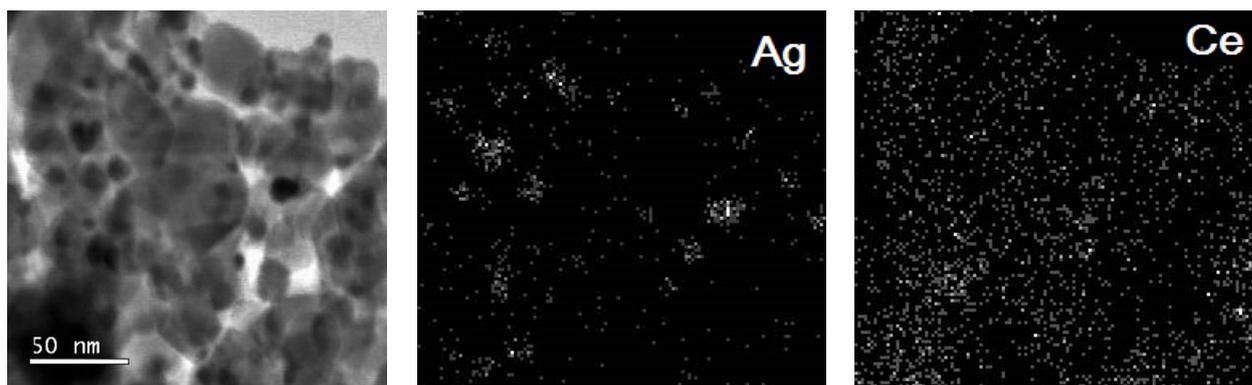


Рисунок 18 - ПЭМ изображения с применением Z-контраста для $\text{Ag/CeO}_2/\text{TiO}_2$ образца предварительно обработанного в атмосфере водорода при $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч

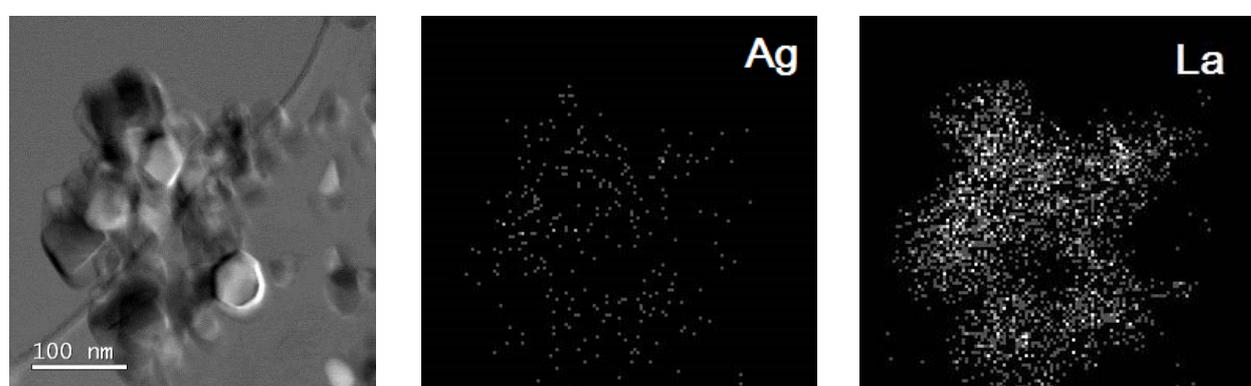


Рисунок 19 - ПЭМ изображения с применением Z-контраста для $\text{Ag/La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ образца предварительно обработанного в атмосфере водорода при $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч

Изучение электронного состояния серебра на поверхности немодифицированного и модифицированного оксида титана проводилось методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО или УФ спектроскопия). Регистрацию спектров проводили как для свежеприготовленных образцов, так и для предварительно обработанных в водороде при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа (рис. 20).

Анализ УФ-спектров показал, что в диапазоне полос поглощения ионов и заряженных кластеров серебра ($200 - 300\text{ нм}$) очень сильно поглощает носитель и эта область становится неинформативна для анализа. В области $400 - 800\text{ нм}$ наблюдается сильное бесструктурное поглощение характерное для частиц размером $1 - 2\text{ нм}$ (квазиметаллические частицы) [308]. После проведения восстановительной обработки наблюдается увеличение интенсивности поглощения в этом диапазоне по сравнению со свежеприготовленными образцами, что обусловлено частичным восстановлением ионов серебра и агрегацией серебряных кластеров. Существенных различий в спектрах образцов

не наблюдается. Эти данные подтверждают, что во всех образцах после восстановительной обработки значительная доля частиц имеет размер менее 2 нм. Кроме этого, эти данные свидетельствуют о том, что серебро в металлическом состоянии не является активным участником каталитического процесса.

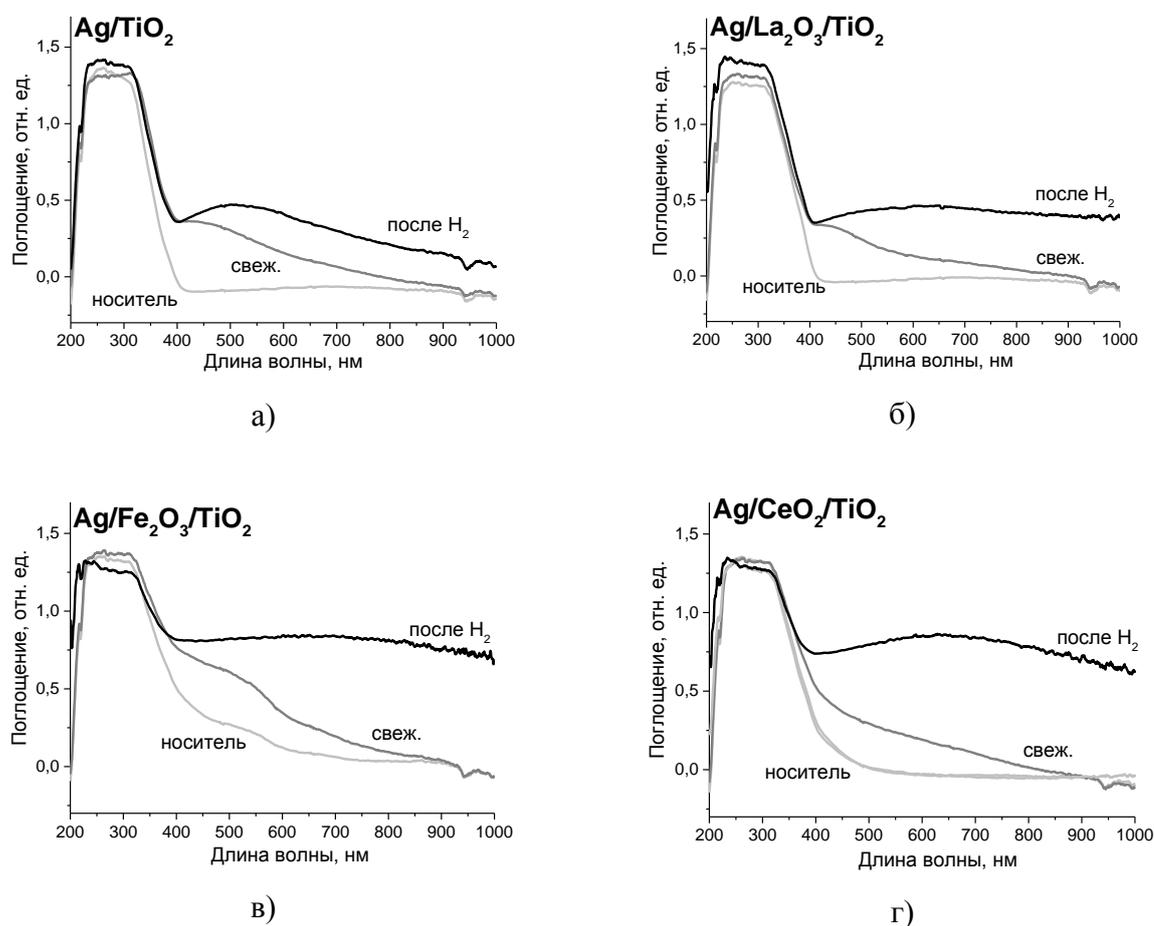


Рисунок 20 - УФ-спектры $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (где M_xO_y – La_2O_3 , CeO_2 или Fe_2O_3) образцов в свежеприготовленном состоянии и после предобработки в атмосфере H_2 при $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа

ИК-спектры CO , адсорбированного на образцах $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (где M_xO_y – La_2O_3 , CeO_2 или Fe_2O_3), представлены на рисунке 21. Для $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (рис. 21, в) и $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (рис. 21, г) образцов наблюдаются полосы поглощения в диапазоне $2150 - 2170\text{ cm}^{-1}$, соответствующие линейным карбонилам Ag^+-CO [273 - 280].

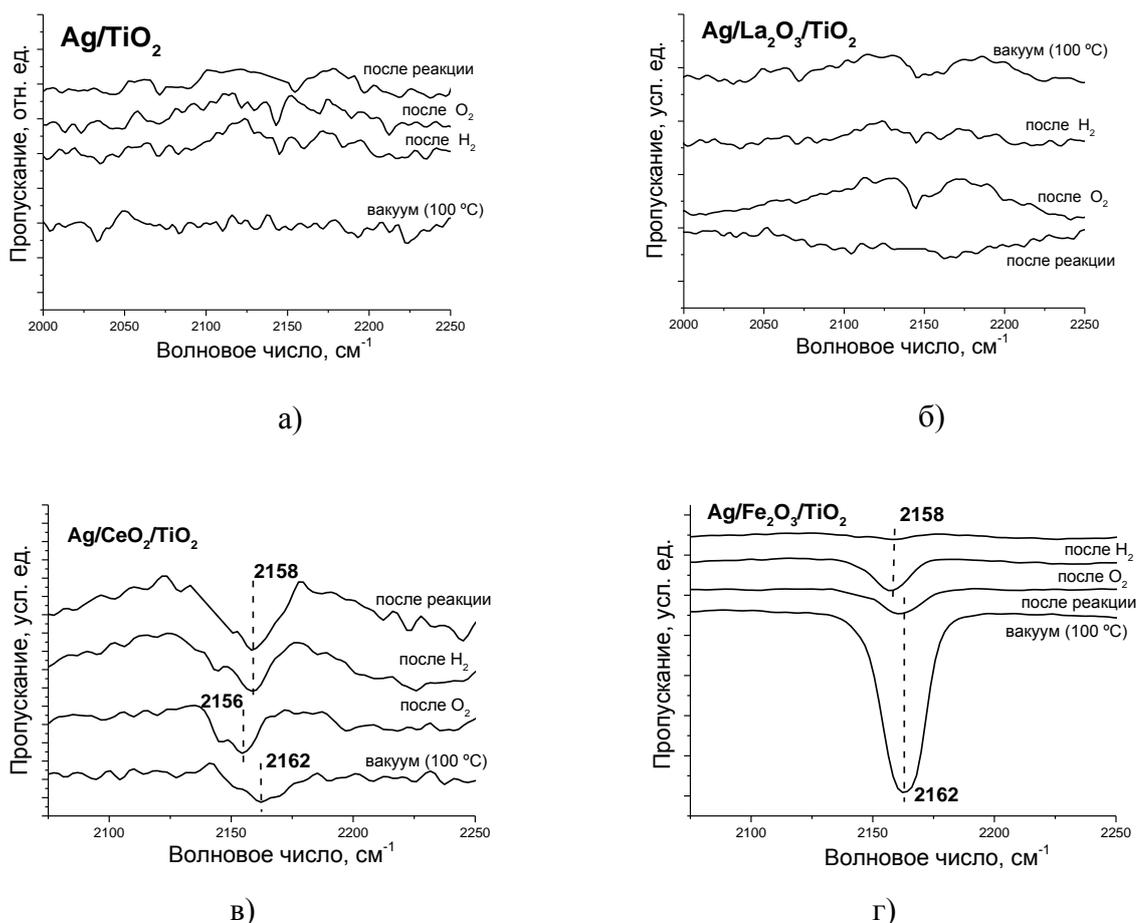


Рисунок 20 - ИК-спектры CO, адсорбированного на Ag/M_xO_y/TiO₂ (где M_xO_y – La₂O₃, CeO₂ или Fe₂O₃) образцах

Анализ ИК спектров исследуемых катализаторов показал, что для церийсодержащего образца интенсивность полос поглощения карбониллов Ag⁺-CO практически не изменяется под воздействием окислительно-восстановительных процедур, в том числе после реакции окисления CO. Это говорит о том, что ионные состояния в данном образце являются стабильными и малочувствительны к окислительно-восстановительным обработкам. Эти данные хорошо коррелируют с результатами каталитических исследований. Только для этого образца наблюдался наименьший спад активности после проведения восстановительной или окислительной обработки. Напротив, для железосодержащего образца (рис. 21, г) наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения после проведения окислительно-восстановительных процедур, в том числе после реакции окисления CO. Это свидетельствует о меньшей стабильности ионных состояний в данном образце; эти результаты также хорошо согласуются с данными каталитических испытаний. Для этого образца спад активности после обработки в атмосфере H₂ или O₂ более выражен. Возможно, изначально в

свежеприготовленном $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ образце количество ионных состояний было больше, чем в $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, однако, они оказались менее стабильными к воздействию как реакционной среды, так и H_2 или O_2 . Это наглядно продемонстрировано на рисунке 15 (зависимость конверсии CO от температуры) - на начальном этапе реакции активность $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ образца была больше, чем $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, дальнейшее увеличение температуры реакции привело к увеличению активности церийсодержащего образца по сравнению с активностью железосодержащего.

В ИК спектрах Ag/TiO_2 (рис. 21, а) и $\text{Ag}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (рис. 21, б) образцов не наблюдается полос поглощения, соответственно, в данных каталитических системах нет низкотемпературных центров адсорбции CO . Согласно результатам каталитических испытаний, данные образцы начинают проявлять незначительную активность в реакции окисления CO только при температуре $\sim 95^\circ\text{C}$.

Для исследования характера восстановления серебра и оценки его состояния в свежеприготовленных катализаторах $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (где M_xO_y – La_2O_3 , CeO_2 или Fe_2O_3), а также предобработанных в атмосфере O_2 или H_2 при 300°C был использован метод ТПВ (рисунок 22).

Как видно из представленных данных, для носителей в высокотемпературной области наблюдаются несколько максимумов поглощения водорода: для TiO_2 (а) наблюдается широкий пик поглощения с максимумом при 687°C , относящийся к частичному восстановлению Ti^{4+} до Ti^{3+} [309, 310]; для $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ в высокотемпературной области наблюдается широкий пик поглощения с максимумом при 610°C , который, вероятно, связан с разложением поверхностных гидроксокарбонатов лантана $\text{La}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)$ [311]; для $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (г) – поглощение при $372 - 473^\circ\text{C}$ относится к восстановлению поверхностного кислорода оксида церия с образованием состояний Ce^{3+} и кислородных вакансий; более высокотемпературный максимум при 638°C относятся к восстановлению кислорода массивного оксида церия с одновременным восстановлением поверхностного и объёмного CeO_2 , и, соответственно, с восстановлением церия в структуре из Ce^{4+} до Ce^{3+} [312 - 318]; для $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (в) – поглощение при $334 - 457^\circ\text{C}$ связано с восстановлением Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , а при 551°C с восстановлением Fe_3O_4 до FeO и затем до Fe [319].

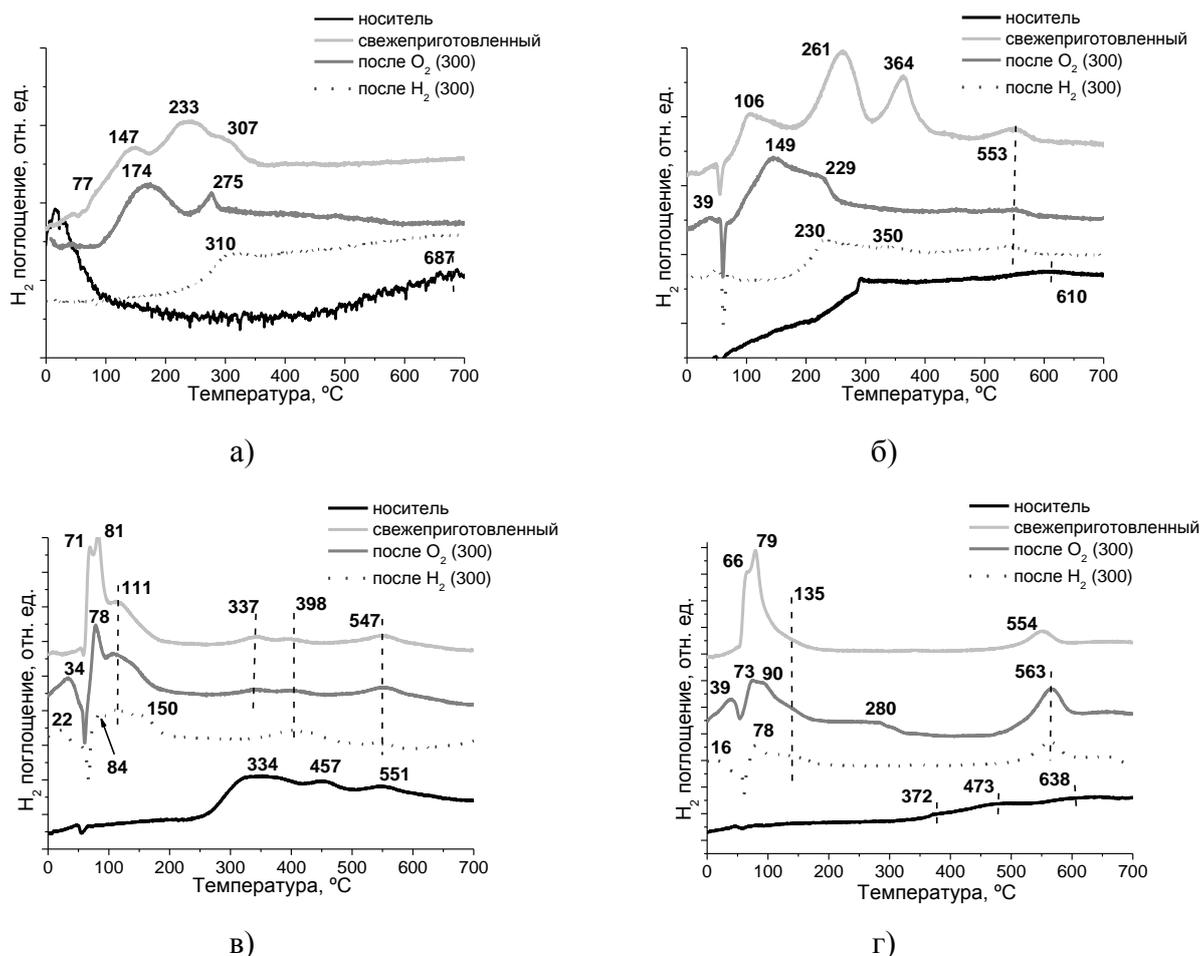


Рисунок 22 - ТПВ профили свежеприготовленных $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (где M_xO_y – La_2O_3 (б), Fe_2O_3 (в) и CeO_2 (г), Ag/TiO_2 (а)) образцов, а также предобработанных в атмосфере O_2 или H_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$

Для серебряных катализаторов наиболее интенсивное поглощение водорода для свежеприготовленных образцов наблюдается в области температур $0 - 100\text{ }^\circ\text{C}$, что связано с восстановлением оксидоподобных структур серебра (поверхностный оксид серебра, высокодисперсный оксид серебра и др.) [238, 300, 320]. В области $100 - 200\text{ }^\circ\text{C}$ происходит совместное восстановление серебра и оксидов железа и церия, обусловленное их взаимодействием [306, 321]. Интенсивность поглощения в интервале $50 - 100\text{ }^\circ\text{C}$, относящегося к восстановлению оксидоподобных структур серебра, значительно меньше для образцов, предобработанных в атмосфере O_2 или H_2 , чем для свежеприготовленных.

Для образцов Ag/TiO_2 (а) и $\text{Ag}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (б) в ТПВ профиле также наблюдается низкотемпературное поглощение при $77\text{ }^\circ\text{C}$ и $106\text{ }^\circ\text{C}$, относящиеся к восстановлению оксидоподобных структур серебра, однако интенсивность данного поглощения значительно меньше, чем для церий и железосодержащего образцов. Кроме того, для этих образцов в интервале $150 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается поглощение водорода, которое, по-

видимому, связано с восстановлением поверхностного соединения серебра с носителем или восстановлением оксида серебра, прочно связанного с носителем.

Для образцов после предобработки в кислороде, кроме Ag/TiO_2 , в ТПВ профиле наблюдается появление максимумов поглощения в интервале $0 - 50$ °С, относящихся к восстановлению мелких кластеров оксида серебра, образующихся при окислительном диспергировании предшественника серебра [300].

Для всех образцов, кроме Ag/TiO_2 , в ТПВ профиле наблюдается максимум поглощения при $547 - 554$ °С, который относится к восстановлению прочносвязанного ионного серебра из поверхностных соединений, предположительно типа Ti-O-Ag , по аналогии с Si-O-Ag , восстанавливающихся в том же температурном интервале [322]. Наиболее ярко этот эффект выражен для $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$.

Из данных по количеству поглощённого водорода (таблица 8) видно, что суммарное поглощение водорода во всём температурном интервале меньше, чем количество серебра в образцах, что указывает на то, что в исходных образцах часть серебра уже находится в восстановленном состоянии. Более высокие значения величины поглощённого водорода для Ce - и Fe -содержащих образцов связано с частичным восстановлением оксидов церия и железа совместно с серебром.

После проведения окислительных и восстановительных предобработок для всех образцов катализаторов наблюдается уменьшение площадей пиков поглощения водорода, т.е. как окислительная, так и восстановительная термическая обработка приводит в частичному восстановлению образцов. В окислительной атмосфере это происходит за счёт разложения нестабильного оксида серебра (по справочным данным температура разложения составляет порядка 190 °С). Уменьшение количества ионного/окисленного состояния в катализаторах, по-видимому, и является причиной уменьшения их активности в окислении CO и 1-октанола (рис. 15, таблица 6).

Для изучения электронного состояния серебра на поверхности немодифицированного и модифицированного оксида титана был использован метод РФЭС. Перед проведением эксперимента образцы были предварительно восстановлены при $T = 300$ °С, поэтому следует ожидать, что большая часть серебра будет находиться в восстановленном состоянии, кроме того, также следует учитывать восстановление серебра под действием рентгеновского пучка. $\text{Ag}3d$ РФЭ спектры представлены на рисунке 23.

Таблица 8. Поглощение водорода, экспериментально полученное в ходе ТПВ для свежеприготовленных и предобработанных в атмосфере O_2 или H_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$ $Ag/M_xO_y/TiO_2$ (где M_xO_y – La_2O_3 , Fe_2O_3 и CeO_2) образцов

Образец	Предобработка	максимум, $^\circ\text{C}$	Поглощение H_2 , ммоль/г(кат.)	Расчетное содержание Ag, ммоль/г(кат.)	
Ag/CeO ₂ /TiO ₂	свежепригот.	суммарное	156,2	194±29	
		0 - 200	136,6		
		480 - 620	19,6		
	H ₂ , 300 $^\circ\text{C}$, 1 ч	суммарное	88,9		
		0 - 200	62,6		
		480 - 620	26,3		
	O ₂ , 300 $^\circ\text{C}$, 1 ч	суммарное	173,9		
		0 - 200	122,5		
		480 - 620	51,4		
Ag/Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	свежепригот.	суммарное	171,3	176±26	
		20 - 220	140,2		
		300 - 600	31,1		
	H ₂ , 300 $^\circ\text{C}$, 1 ч	суммарное	125,1		
		0 - 220	89,3		
		300 - 600	35,9		
	O ₂ , 300 $^\circ\text{C}$, 1 ч	суммарное	166,7		
		0 - 220	113,7		
		300 - 600	32,9		
Ag/La ₂ O ₃ /TiO ₂	свежепригот.	суммарное	174,8	269±40	
		0 - 400	168,3		
		420 - 620	6,5		
	H ₂ , 300 $^\circ\text{C}$, 1 ч	суммарное	37,2		
		0 - 300	33,4		
		400 - 600	3,8		
	O ₂ , 300 $^\circ\text{C}$, 1 ч	суммарное	98,6		
		0 - 300	93,0		
		400 - 600	5,6		
Ag/TiO ₂	свежепригот.	суммарное	113,1	157±24	
	H ₂ , 300 $^\circ\text{C}$, 1 ч	суммарное	1,7		
	O ₂ , 300 $^\circ\text{C}$, 1 ч	суммарное	43,9		

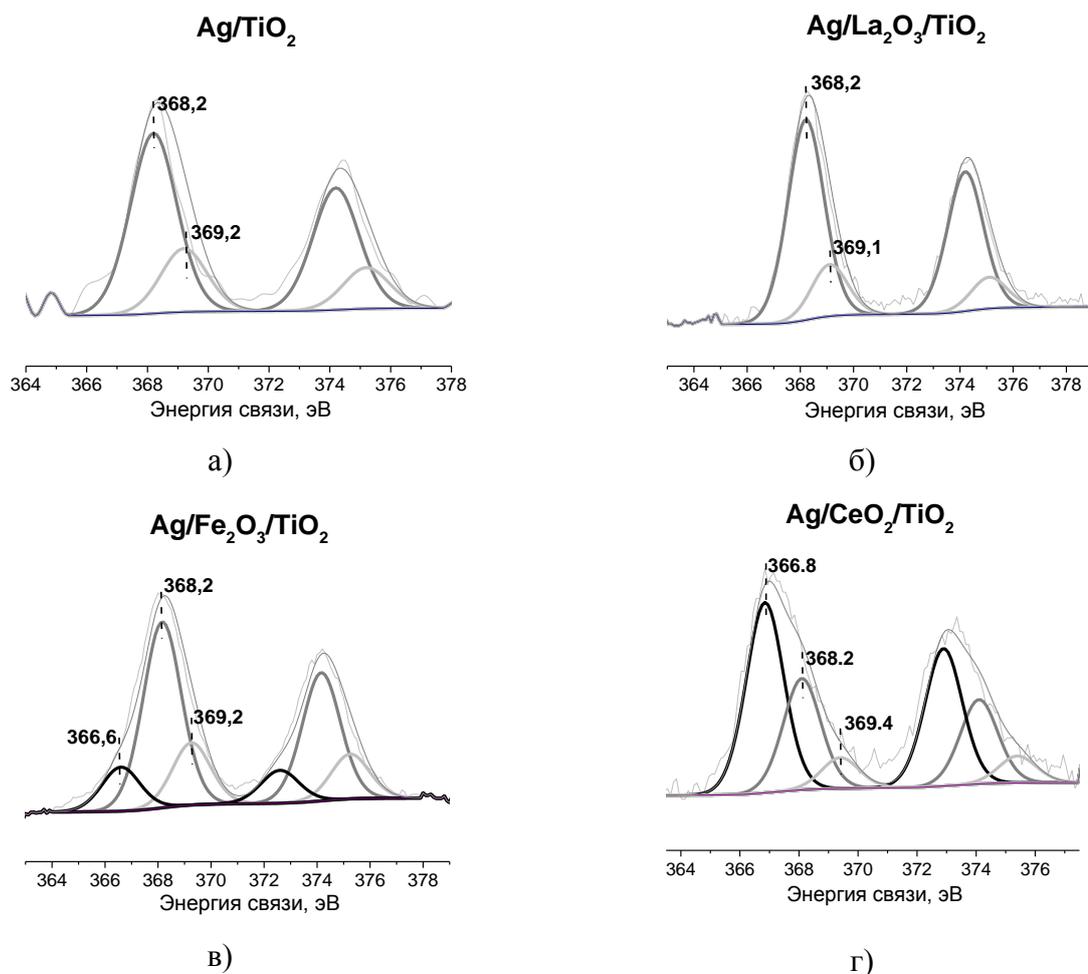


Рисунок 23 - Ag3d РФЭ спектры образцов Ag/M_xO_y/TiO₂ (где M_xO_y – La₂O₃ (б), Fe₂O₃ (в) и CeO₂ (г), Ag/TiO₂ (а))

На поверхности немодифицированного (а) и модифицированного оксидом лантана (б) образцах серебро находится в двух состояниях с энергией связи $E_{св}(Ag3d_{5/2}) = 368,2$ эВ и $E_{св}(Ag3d_{5/2}) = 369,1 - 369,2$ эВ, первая соответствует металлическому состоянию, вторая обусловлена наличием малых серебряных кластеров. Эти данные хорошо согласуются с результатами ИК СО спектроскопии (рис. 21) и ТПВ (рис. 22) исследованиями. По данным этих методов в этих двух образцах после восстановительной обработки практически отсутствует ионное серебро. На поверхности Се- и Fe-содержащих образцов серебро находится в трех состояниях с энергией связи $E_{св}(Ag3d_{5/2}) = 366,6 - 366,8$ эВ, $E_{св}(Ag3d_{5/2}) = 368,2$ эВ и $E_{св}(Ag3d_{5/2}) = 369,2 - 369,4$ эВ, первая соответствует ионному состоянию, вторая металлическому и третья малым серебряным кластерам. Эти результаты, также хорошо согласуются с данными ИК СО спектроскопии (рис. 21) и ТПВ (рис. 22) исследованиями. Ионное серебро в данных образцах является более устойчивым к воздействию окислительно-восстановительных обработок, а также реакционной среды.

Таким образом, как и в случае систем Ag/ZSM-5, основной причиной изменения каталитического поведения Ag/M_xO_y/TiO₂ образцов под воздействием окислительно-восстановительных обработок является изменение электронного состояния серебра. Анализ данных ТПВ (рис. 22) в сопоставлении с результатами каталитических исследований (рис. 15, таблица 6) показал, что уменьшение активности исследуемых образцов в обоих изучаемых процессах после окислительно-восстановительных обработок связано с уменьшением доли ионного/окисленного состояния серебра. Для образца Ag/CeO₂/TiO₂ наблюдался наименьший спад активности после предварительной обработки в атмосфере O₂ или H₂, соответственно, ионные состояния серебра в данном образце стабилизированы наилучшим образом, что подтверждается данными ИК СО спектроскопии (рис. 21). Интенсивность полос поглощения карбониллов Ag⁺-СО для этого образца практически не изменяется под воздействием окислительно-восстановительных процедур, в том числе после реакции окисления СО. Напротив, для железосодержащего образца (рис. 21, г) наблюдалось значительное уменьшение интенсивности полос поглощения после проведения окислительно-восстановительных обработок, в том числе после реакции окисления СО. Это говорит о меньшей стабильности ионных состояний серебра в данном образце, и, как следствие, более значительному падению активности после окислительно-восстановительных предобработок. Наличие устойчивых ионных состояний серебра для церий- и железосодержащих образцов подтверждается данными РФЭС спектроскопии (рис. 23). Образцы Ag/TiO₂ и Ag/La₂O₃/TiO₂ оказались наименее активными среди всех исследуемых каталитических систем, очевидно, что доля ионных состояний в данных образцах незначительна, что подтверждается результатами ТПВ (рис. 22), ИК СО (рис. 21) и РФЭС (рис. 23) исследований. Однако, остается открытым вопрос, если практически все серебро в этих образцах находится в металлическом состоянии (РФЭС, рис. 23, а,б и ИК СО, рис. 21, а,б), почему на ПЭМ изображениях не наблюдаются частицы серебра? Как уже упоминалось ранее, это может быть обусловлено несколькими причинами: 1) большая доля частиц серебра имеет размер менее 1 нм, что ниже предела чувствительности метода ПЭМ, это предположение подтверждается данными РФА (рис. 16) и УФ (рис. 20, а,б); 2) происходит образование поверхностного соединения серебра с носителем или «наползание» пленки оксида титана на металлические частицы серебра, что подтверждается данными ТПВ эксперимента (рис. 22, а,б); 3) кроме этого, возможен совокупный эффект этих двух причин - большая доля частиц в данных образцах, действительно имеет размер менее 1 нм и именно это приводит к очень сильному взаимодействию металл-носитель, и, как следствие, образованию поверхностного соединения серебра с носителем.

Также следует отметить, что для церийсодержащего образца, кроме крупных частиц, которые были обнаружены методом ПЭМ (рис. 18, г), значительная доля частиц серебра имеет размер 1 и менее нм, это было подтверждено РФА (рис. 16), УФ (рис. 20, г) и РФЭС (рис. 23, г) методами. Эти результаты еще раз подтверждают, что не все частицы, которые видны на микрофотографиях, являются активными участниками каталитического процесса.

Таким образом, на основании сопоставления результатов каталитических и физико-химических исследований можно сделать вывод, что в качестве активных центров в обоих изучаемых процессах выступают однозарядные ионы серебра, а направление процесса (полное или селективное окисление) определяется величиной эффективного заряда иона δ^+ ($0 < \delta < 1$).

3.3. Выводы к главе 3

Таким образом, на основании сопоставления результатов каталитических и физико-химических исследований можно сделать вывод, что в качестве активных центров в обоих изучаемых процессах, независимо от природы носителя, выступают однозарядные ионы серебра.

В зависимости от природы носителя необходимо подбирать те или иные параметры, позволяющие эффективно стабилизировать серебро в состоянии Ag^+ . В случае использования цеолита в качестве носителя эффективной стабилизации состояний Ag^+ удалось достичь посредством подбора оптимальной атмосферы предварительной обработки и химического состава цеолита (соотношение Si/Al, которое обуславливает различную концентрацию БКЦ). Для образца Ag/ZSM-5 (80), который имеет наименьшую концентрацию БКЦ и наибольшую концентрацию состояний Ag^+ из исследуемых образцов, наблюдалась наибольшая каталитическая активность. Т.е, активность обусловлена эффективной стабилизацией ионного серебра на поверхности цеолита, преимущественно адсорбированного на льюисовских основных центрах, которые образуются из БКЦ под действием высокотемпературной окислительно-восстановительной обработки. Стабильность данных ионных состояний серебра доказана целым рядом физико-химических исследований (УФ, рис. 11, ИК СО, рис. 13, РФЭС, рис. 14).

В случае систем на основе серебра, нанесенного на немодифицированный и модифицированный оксид титана, происходит спад активности после проведения предварительной окислительной или восстановительной обработки; наибольшей

активность обладают свежеприготовленные образцы. Очевидно, что в свежеприготовленных образцах активные центры формируются непосредственно в процессе синтеза, а дополнительная высокотемпературная восстановительная или окислительная обработки приводят к дестабилизации этого состояния, а точнее к восстановлению ионного серебра до металлического состояния (ТПВ, рис. 22). В данном случае эффективной стабилизации состояний Ag^+ удастся достичь посредством введения в систему модифицирующей добавки оксидов переходных металлов, при этом наилучшее стабилизирующее действие наблюдается при введении оксида церия. Стабильность данных ионных состояний серебра и их корреляция с каталитической активностью доказана физико-химическими исследованиями (ИК СО, рис. 21, РФЭС, рис. 23).

Различия в условиях формирования активных центров серебра на ZSM-5 и TiO_2 обусловлены, очевидно, значительными отличиями в структурных и химических свойствах данных носителей. Цеолит является сравнительно химически инертным материалом, тогда как TiO_2 относится к оксидам переменной валентности и способен при определенных условиях испытывать химические превращения ($\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$). Это, конечно, оказывает влияние на окислительно-восстановительные каталитические процессы. Кроме того, для TiO_2 характерен эффект сильного взаимодействия металл-носитель, вплоть до образования поверхностных соединений (титанатов) нанесенных металлов, или «наползания» пленки оксида титана на металлические частицы в окислительной атмосфере. Это давно отмечено для целого ряда каталитических систем Me/TiO_2 [307]. В случае наших систем это взаимодействие в некоторых случаях настолько сильно, что серебро становится недоступным для взаимодействия с реагентами – СО почти не адсорбируется на Ag/TiO_2 и $\text{Ag}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (рис. 21, а и б), тогда как электронные фотографии не показывают наличия металлических частиц серебра на поверхности этих образцов. Столь сильное взаимодействие с носителем плохо сказывается на каталитической активности образцов. Как показывают полученные результаты, введение модификаторов изменяет характер взаимодействия серебра с носителем – появляются активные центры взаимодействующие с реагентами (комплексы Ag^+ -СО, рис. 21, в,г), электронные фотографии показывают наличие большого количества наночастиц серебра (рис. 17), за исключением образца, модифицированного оксидом лантана. Данные ТПВ также показывают наличие большого количества легковосстанавливаемых ионов серебра в образцах, модифицированных Се и Fe по сравнению с $\text{Ag}/\text{La}/\text{TiO}_2$ и Ag/TiO_2 (рис. 22). Возможно, модификаторы образуют с носителем собственные смешанные оксидные системы с новыми свойствами, либо серебро в этих образцах адсорбировано не на носителе, а на модификаторах. Однако это пока только предположения, т.к. малые

размеры частиц не позволяют детектировать отдельные фазы модификаторов методом РФА. Тем не менее ПЭМ фотографии с Z-контрастом показывают, что характеры распределения серебра и модификаторов на поверхности носителя близки, что может указывать на тесное взаимодействие модификатора с активной фазой.

В целом, образцы Ag/TiO_2 , даже свежеприготовленные, показывают худшие каталитические свойства по сравнению с Ag/ZSM-5 в окислении CO . Очевидно, для формирования наиболее активных состояний серебра требуется некоторое оптимальное взаимодействие металла с носителем, которое стабилизирует ионные состояния серебра, но в то же время оставляет их доступными для взаимодействия с реагентами. Полученные результаты позволяют утверждать, что ионные состояния серебра (ионы Ag^+ , кластеры $\text{Ag}_n^{\delta+}$) являются активными центрами нанесенных серебросодержащих катализаторов как в газофазном окислении CO , так и в жидкофазном окислении спиртов.

Полученные результаты показывают также перспективность серебросодержащих катализаторов в процессах жидкофазного окисления спиртов (и, вероятно, других кислородсодержащих органических соединений). В литературе практически отсутствует информация об активности серебра в данных процессах. И хотя наблюдаемая активность (максимум 13%) на первый взгляд не кажется очень высокой, она открывает серьезные перспективы для изучаемых катализаторов. Как отмечено в Главе 1, мы сознательно выбрали в качестве модельной реакции окисление очень малоактивного спирта (н-октанола), что позволило нам более четко дифференцировать каталитические свойства изучаемых систем. Поэтому в данной реакции активность катализатора можно считать весьма высокой. При жидкофазном окислении более реакционноспособных веществ (вторичные и третичные спирты, многоатомные спирты, альдегиды, кетоны и др.) можно ожидать намного более высоких показателей активности серебряных катализаторов.

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ЭЛЕКТРОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНЕСЕННЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Катализаторы на основе золота чувствительны ко многим факторам, таким как: размер наночастиц золота, методы синтеза, взаимодействие металл-носитель, электронное состояние золота и т.д. Совокупный эффект от вышеперечисленных факторов и определяет активность и стабильность золотосодержащих катализаторов. Понимание природы и механизма формирования активной поверхности золотосодержащих систем позволит проводить направленный синтез катализаторов с заданными свойствами.

В данной работе мы не проводили исследований, касающихся изучения структурных, электронных и каталитических свойств (за исключением реакции окисления 1-октанола) систем Au/цеолит. Ранее эти исследования уже были проведены нашей исследовательской группой, в частности, в работах Тузовской И.В. и Смоленцевой Е.В. В данных работах проведено систематическое изучение структурных и электронных свойств систем Au/цеолит и Au/MO_x/цеолит и их изменение под воздействием различных факторов (природа цеолита, природа модифицирующей добавки, температура обработки, метод приготовления, содержание активного компонента, размер частиц золота и т. д.), а также оценена их каталитическая активность в реакции окисления CO. Было установлено существование двух типов активных состояний золота в реакции окисления монооксида углерода. Было показано, что в низкотемпературной области в качестве активных центров выступают заряженные кластеры золота Au_n^{δ+} размером менее 2 нм, в области температур > 300 °С начинают проявлять активность металлические частицы золота размером более 10 нм.

Системы на основе золота, нанесенного на цеолит, оказались не активны в процессе жидкофазного окисления 1-октанола в изучаемых условиях, вероятно по тем же причинам, что и Ag/цеолит (см. глава 3).

Данный раздел посвящен изучению структурных, электронных и каталитических свойств систем на основе золота, нанесенного на немодифицированный и модифицированный оксидами Ce, Fe и La оксид титана в реакциях низкотемпературного окисления монооксида углерода и селективного жидкофазного окисления 1-октанола.

4.1. Изучение каталитических свойств

4.1.1. Окисление монооксида углерода

Представленные ниже результаты опубликованы в работе [323].

В таблице 9 представлены результаты каталитических исследований систем на основе золота, нанесенного на немодифицированный и модифицированный оксидами Се, Fe и La оксид титана в реакции окисления CO. В свежеприготовленном состоянии низкотемпературная активность исследуемых образцов невелика, наибольшей активностью обладает немодифицированный образец.

Таблица 9. Температура достижения 100% конверсии CO в зависимости от природы модифицирующей добавки

Образец	Температура 100% конверсии CO, °C				
	1*	2*	3*	4*	5*
Au/TiO ₂	30	30	80	30	30
Au/Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	305	30	80	30	30
Au/CeO ₂ /TiO ₂	230	30	80	30	30
Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	215	30	30	30	30

1* – свежеприготовленные; 2* - свежеприготовленные после H₂ (300°C, 1 ч) предобработки; 3* - после хранения (1 год); 4* - после хранения и H₂ (300°C, 1 ч) предобработки; 5* - после хранения, H₂ (300°C, 1 ч) и последующей O₂ (300°C, 1 ч) предобработки.

Согласно литературным данным, в свежеприготовленных образцах, независимо от природы носителя (при условии использования для приготовления катализаторов метода контролируемого осаждения с мочевиной), золото на поверхности находится в виде комплекса трехвалентного золота с продуктами гидролиза мочевины [263], что и объясняет такие высокие температуры достижения 100% конверсии CO, так как трехвалентное золото каталитически неактивно, что не раз отмечалось в наших предыдущих работах [285, 286, 324] (однако, в литературе имеется и другая точка зрения на этот счет [325, 326]). Резкое увеличение активности наблюдалось после проведения предварительной восстановительной обработки, которая приводит к разрушению комплекса и формированию нескольких состояний металла на поверхности носителя: металлическое, трехвалентное и/или одновалентное. После проведения предварительной

восстановительной обработки 100% конверсия CO для всех исследуемых модельных систем наблюдается уже при 30 °С.

Также, существует ряд исследований [327], посвященных изучению процесса разрушения прекурсора золота на поверхности различных носителей в процессе реакции окисления CO. Согласно данным исследованиям, комплекс трехвалентного золота разрушается гораздо быстрее на поверхности TiO₂, чем на других носителях. Полученные результаты также подтверждают этот факт - активность немодифицированного свежеприготовленного образца значительно превышает активность модифицированных образцов.

Как известно, одной из основных проблем катализаторов на основе золота является их быстрая дезактивация, как при работе, так и в процессе хранения. 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 CO. Оказалось, что по сравнению со свежеприготовленными образцами активность образцов после хранения значительно выше, за исключением немодифицированного образца, для которого наблюдался спад активности. После проведения предварительной восстановительной обработки данных образцов, 100% конверсия CO наблюдалась при 30 °С и сохранялась на том же уровне даже после проведения последующей окислительной обработки. Это радикально отличается от поведения катализаторов Au/цеолит, где после окислительной обработки наблюдалось резкое снижение активности [286, 323].

4.1.2. Окисление 1-октанола

В таблице 10 представлены результаты оценки каталитической активности систем на основе золота, нанесенного на немодифицированный и модифицированный оксидами Ce, Fe и La оксид титана в реакции жидкофазного окисления 1-октанола. Активность свежеприготовленных образцов примерно одинаковая и основным продуктом реакции является альдегид, вторым по величине эфир, а для некоторых из исследуемых катализаторов наблюдалось появление в продуктах реакции небольшого количества кислоты (Au/TiO₂ и Au/CeO₂/TiO₂). Для всех исследуемых катализаторов наблюдается увеличение конверсии 1-октанола со временем реакции (зависимость конверсии 1-октанола от времени реакции имеет восходящий характер). После проведения окислительной предобработки активность всех изучаемых катализаторов возрастает, однако, наилучший эффект наблюдается при предварительной обработке в

восстановительной атмосфере. С увеличением конверсии существенно меняется и распределение продуктов реакции. Селективность по эфиру возрастает в следующем ряду: $\text{Au/TiO}_2 < \text{Au/CeO}_2/\text{TiO}_2 < \text{Au/Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 < \text{Au/La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Таблица 10. Влияние атмосферы предварительной обработки и природы модифицирующей добавки на показатели активности и селективность образцов $\text{Au/M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (где M_xO_y – La_2O_3 , CeO_2 или Fe_2O_3) в процессе жидкофазного окисления 1-октанола

Образец	Обработка	Максимальная конверсия за 6 ч, мол. %	Селективность за 6 ч, мол. %		
			альдегид	эфир	кислота
Au/TiO_2	свежеприготовленный	4,7	81,2	17,4	1,4
	после H_2	11,4	81,1	15,7	3,2
	после O_2	5,9	51,4	45,3	3,3
$\text{Au/Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	свежеприготовленный	4,7	90,6	9,4	0,0
	после H_2	19,9	57,9	42,1	0,0
	после O_2	5,2	48,1	50,9	1,0
$\text{Au/CeO}_2/\text{TiO}_2$	свежеприготовленный	3,0	82,3	16,1	1,6
	после H_2	22,5	66,1	31,9	2,0
	после O_2	9,7	34,9	62,9	2,2
$\text{Au/La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	свежеприготовленный	3,9	76,5	23,5	0,0
	после H_2	39,7	36,1	63,9	0,0
	после O_2	7,2	32,9	67,1	0,0

Образец $\text{Au/La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ обладает наибольшей активностью среди исследуемых каталитических систем (после восстановительной обработки) в изучаемом процессе. За 6 часов конверсия 1-октанола составила ~ 40% с селективностью по эфиру ~ 64%, вторым по величине продуктом реакции является альдегид ($S_{\text{альдегид}} = 36\%$), в этом случае не происходит образование кислоты. Вероятно, как было предложено в работе [162], первоначально образованный октаналь взаимодействует с 1-октанолом с образованием полуацетала, дальнейшее окисление приводит к образованию эфира, минуя стадию образования кислоты; тоже самое наблюдается и для $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ образца (схема 2).

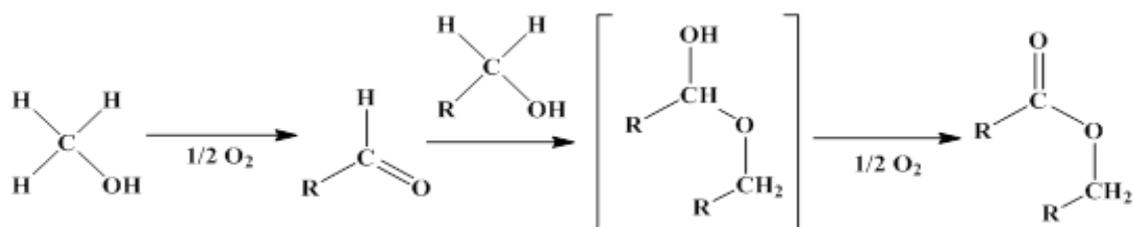


Схема 2 - Образование эфира через полуацеталь

При использовании Au/TiO_2 и $\text{Au/CeO}_2/\text{TiO}_2$ в качестве катализаторов наблюдалось появление кислоты в продуктах реакции, вероятно, в этом случае реакция протекает по другому пути: первоначально образованный альдегид сначала окисляется до кислоты, далее кислота взаимодействует со спиртом с образованием эфира (схема 1).

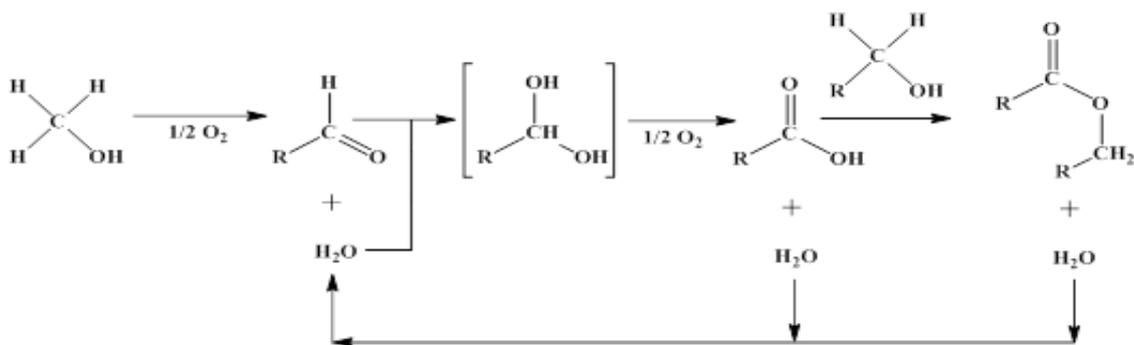


Схема 1 - Образование эфира через стадию образования кислоты

Следует отметить, что природа модифицирующей добавки является не единственным фактором, влияющим на селективность, немало важную роль играет также атмосфера предварительной обработки образцов. Это наглядно продемонстрировано на примере образца $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, для которого наблюдается изменение пути реакции после проведения окислительной обработки, так как после проведения предварительных обработок меняется не только электронное состояние нанесенного металла, но и кислотно-основные свойства системы. В литературе [162] также отмечены и другие факторы, влияющие на селективность: природа растворителя, окислителя, температура, давление и т.д.

Для того, чтобы определить возможную природу активных центров, условия их формирования и стабилизации, а также влияния на них различных факторов, таких как природа модифицирующей добавки, атмосфера предварительной обработки, была проведена серия физико-химических исследований.

4.2. Изучение структурных и электронных свойств

В таблице 11 представлены результаты измерения удельной поверхности носителей и катализаторов, а также фактическое содержание золота в исследуемых системах, определенное методом энергодисперсионной спектроскопии.

Согласно данным, представленным в таблице 11, удельная поверхность оксида титана уменьшается на 20% после модифицирования ($45 \text{ м}^2/\text{г}$), независимо от модификатора. Дальнейшее осаждение золота не приводит к изменению удельной поверхности, за исключением немодифицированного TiO_2 .

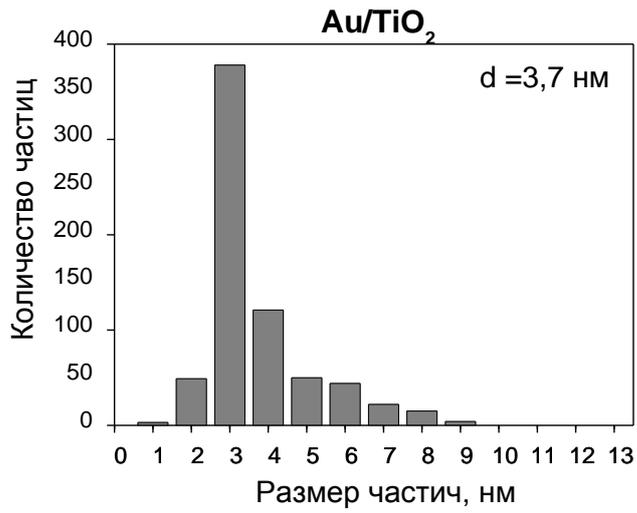
Таблица 11. Текстуальные свойства носителей и катализаторов и содержание золота в исследуемых катализаторах

Образец	$S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$		Содержание Au, мас. %
	Носитель	Катализатор	
Au/TiO ₂	55,5	45,5	4,5
Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	45,3	45,2	3,6
Au/CeO ₂ /TiO ₂	43,4	46,6	3,5
Au/Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	45,5	44,2	4,2

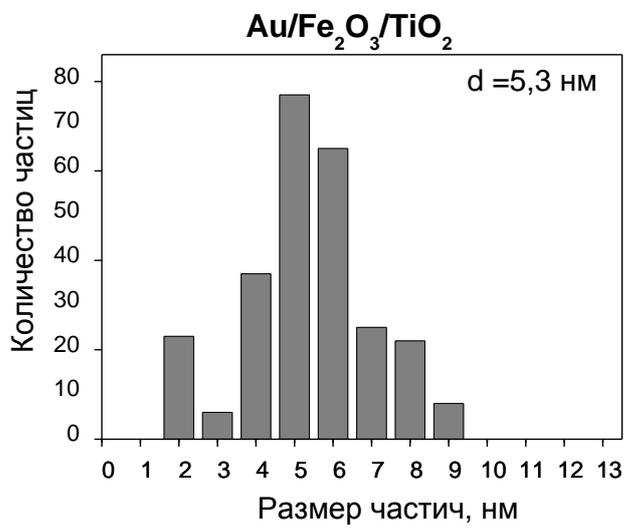
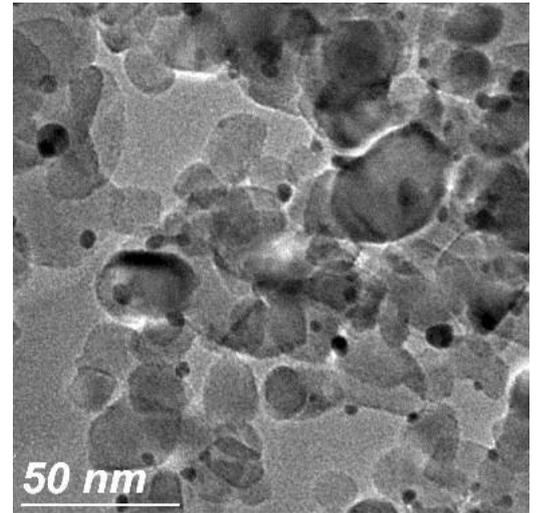
Для изучения фазового состава исследуемых каталитических систем был использован метод РФА (данные не приведены). Анализ спектров показал отсутствие рефлексов, характерных для золота и модификаторов, что указывает на малые размеры частиц золота и оксидов металлов (меньше 3 - 4 нм, менее порога чувствительности метода РФА) или на их рентгеноаморфную структуру.

Для изучения характера распределения и размеров частиц золота в исследуемых Au/M_xO_y/TiO₂ системах (где M_xO_y – La₂O₃, CeO₂ или Fe₂O₃), предварительно обработанных в атмосфере водорода при T = 300 °C, был использован метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) (рис. 24).

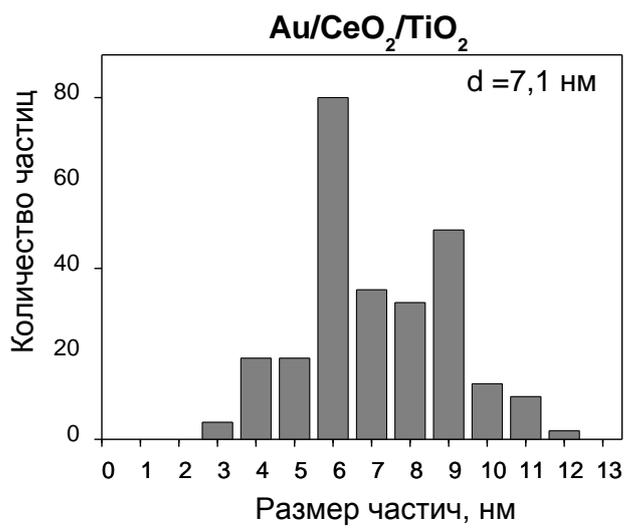
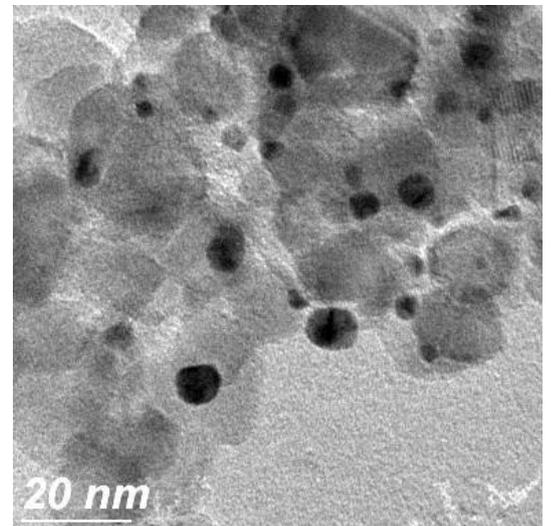
Результаты показали, что средний размер частиц в исследуемых каталитических системах уменьшается в следующем ряду: Au/CeO₂/TiO₂ > Au/Fe₂O₃/TiO₂ > Au/TiO₂ > Au/La₂O₃/TiO₂. При сопоставлении данного ряда с рядом активности катализаторов, прямой корреляции между средним размером частиц и активностью не наблюдается.



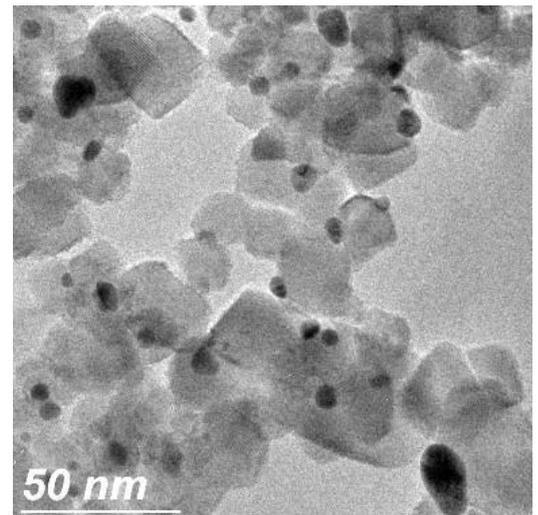
а)



б)



в)



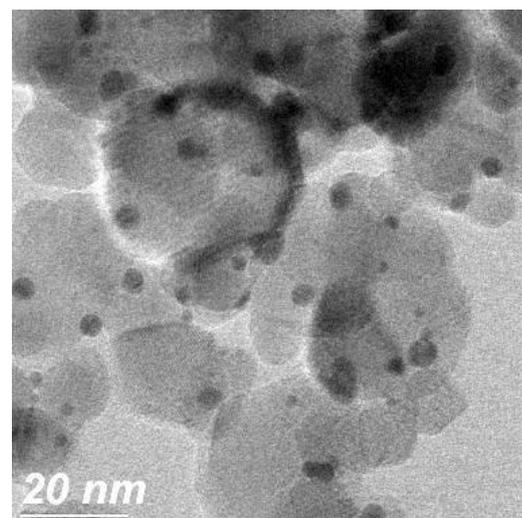
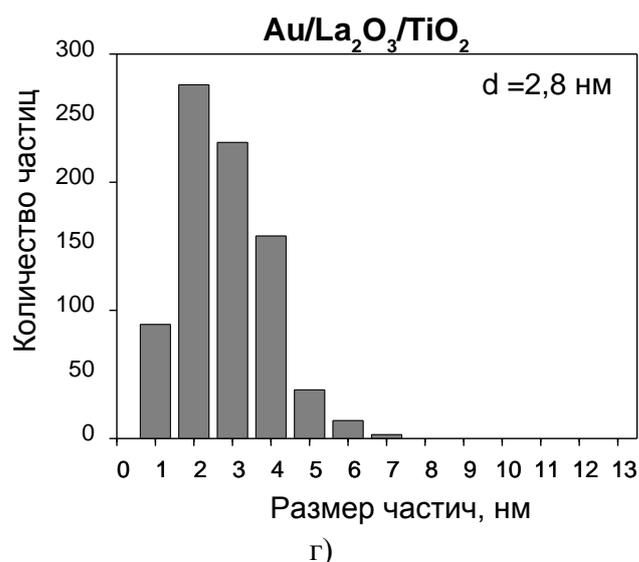


Рисунок 24 – Распределение частиц по размерам для образцов Au/M_xO_y/TiO₂ (где M_xO_y – La₂O₃, CeO₂ или Fe₂O₃), предварительно обработанных в атмосфере водорода при T = 300 °C

Однако, стоит учитывать тот факт, что не все частицы металла, которые видны на микрофотографии, являются активными участниками каталитического процесса, кроме того, под действием высокотемпературной восстановительной атмосферы могут протекать процессы агломерации. Ранее (в том числе в наших работах) для ряда золотосодержащих катализаторов было показано, что только частицы размером менее 2 нм являются активными центрами реакции [270, 271, 298 – 300, 302, 324]. Для самого активного образца Au/La₂O₃/TiO₂ доля частиц около 1 нм наибольшая.

Электронное состояние золота на поверхности немодифицированного и модифицированного оксида титана изучали с помощью метода электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО или УФ-вид спектроскопия). Регистрацию спектров проводили как для свежеприготовленных образцов, так и для предварительно обработанных в водороде при 300 °C в течение 1 часа (рис. 25).

Из данных, представленных на рисунке 25, видно, что в диапазоне полос поглощения ионов и заряженных кластеров золота (200 – 400 нм) очень сильно поглощает носитель, и эта область становится неинформативна для анализа. В области 400 – 800 нм для свежеприготовленных образцов наблюдается только бесструктурное поглощение. После проведения восстановительной обработки в УФ-спектрах появляется интенсивный максимум поглощения в диапазоне 546 – 578 нм, который относится к поверхностному плазмонному резонансу наночастиц золота.

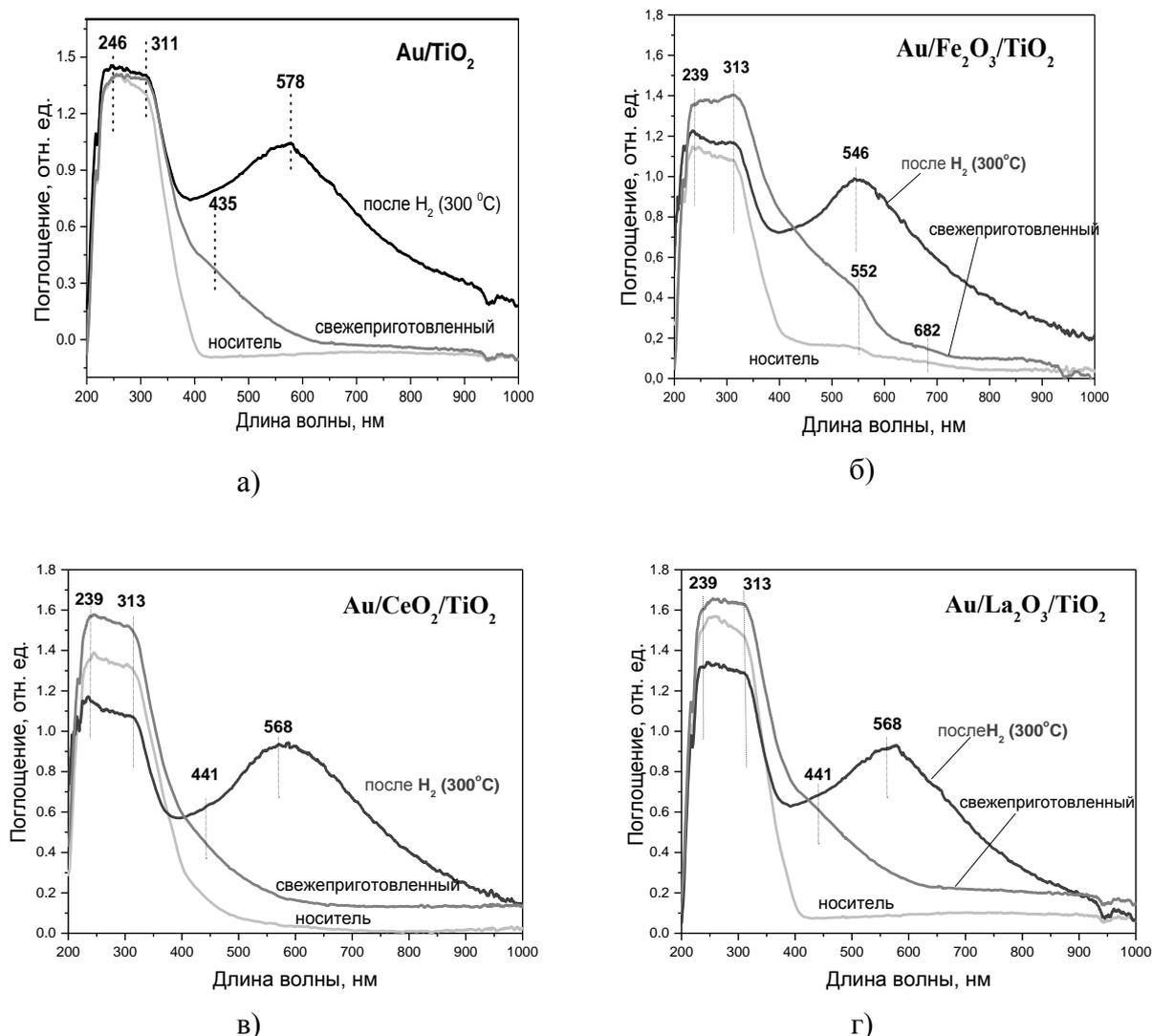


Рисунок 25 - УФ-спектры носителей и Au/M_xO_y/TiO₂ образцов (где M_xO_y – La₂O₃, CeO₂ или Fe₂O₃), в свежеприготовленном состоянии и после предварительной обработки в атмосфере водорода при T = 300 °C

Появление этого пика обусловлено частичным восстановлением ионов золота и агрегацией золотых кластеров. Форма этого пика позволяет предположить, что частицы золота имеют сферическую форму, так как при стержневой или треугольной форме наблюдается два или три плазмонных максимума. Следует отметить, что после проведения предварительной восстановительной обработки, которая активирует процесс окисления, в УФ-спектрах исследуемых образцов не наблюдается существенных различий, что свидетельствует о том, что Au⁰ не является активным участником каталитического процесса.

На рисунке 26 представлены ТПВ профили носителей и свежеприготовленных образцов Au/M_xO_y/TiO₂ (где M_xO_y – La₂O₃, CeO₂ или Fe₂O₃).

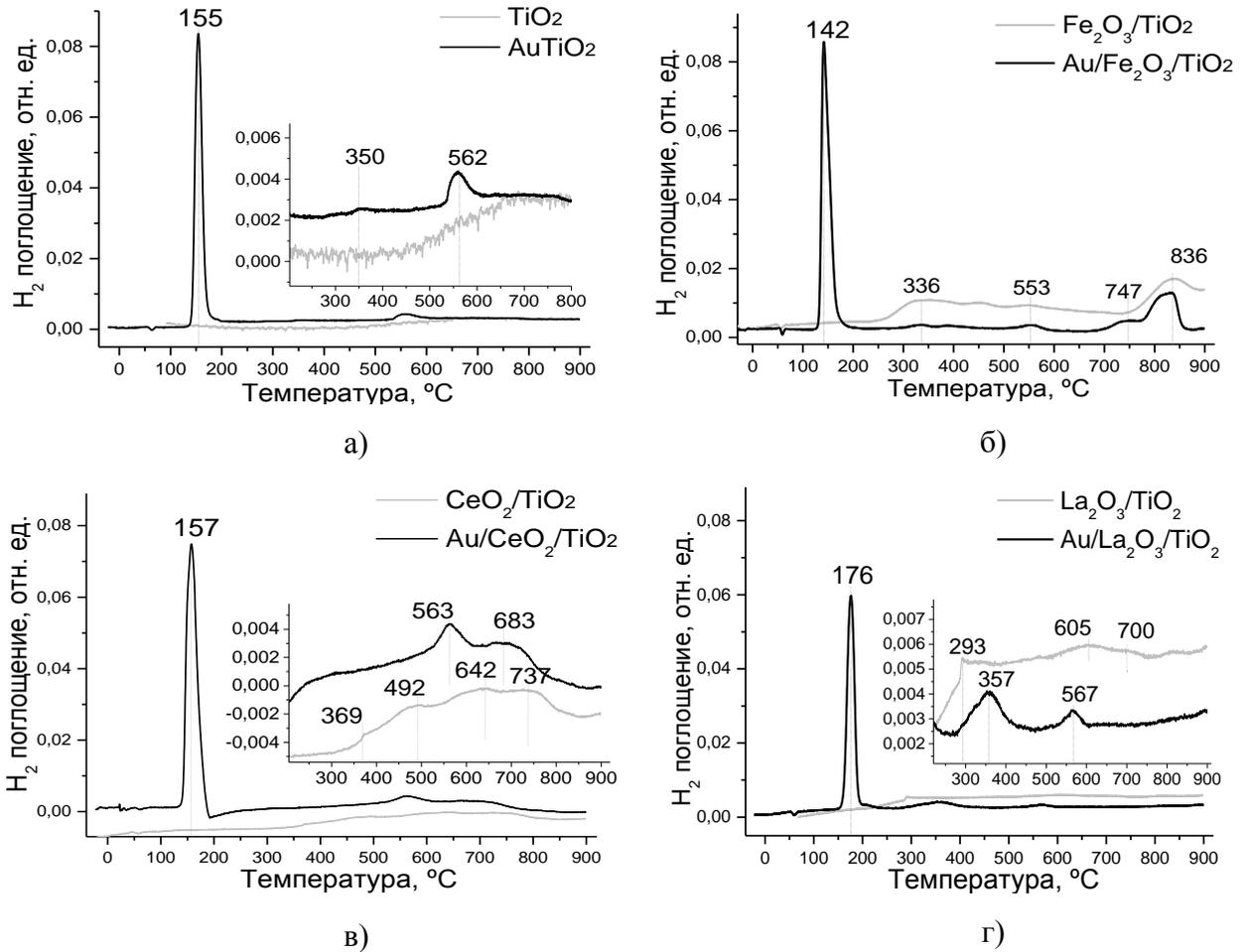


Рисунок 26 - ТПВ профили носителей и свежеприготовленных $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ (где M_xO_y – La_2O_3 , CeO_2 или Fe_2O_3) катализаторов

Как видно из представленных данных, для носителей в высокотемпературной области наблюдаются несколько максимумов поглощения водорода: для TiO_2 (а) наблюдается широкий пик поглощения с максимумом при 687°C , относящийся к частичному восстановлению Ti^{4+} до Ti^{3+} [309, 316]; для $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (б) – поглощение при $336 - 457^\circ\text{C}$ связано с восстановлением Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , а при 553°C и 836°C с восстановлением Fe_3O_4 до FeO и FeO до Fe , соответственно [319, 328, 329]; для $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (в) – поглощение при $369 - 492^\circ\text{C}$ относится к восстановлению поверхностного кислорода оксида церия с образованием Ce^{3+} и кислородных вакансий, более высокотемпературные максимумы при $642 - 737^\circ\text{C}$ относятся к восстановлению кислорода массивного оксида церия вместе с восстановлением Ce^{4+} до Ce^{3+} в структуре CeO_2 [288, 330]; для $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (г) в высокотемпературной области наблюдается широкий пик поглощения с максимумом при 605°C , который вероятно связан с разложением поверхностных гидроксокарбонатов лантана $\text{La}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)$ [311].

Наиболее интенсивное поглощение водорода для всех исследуемых образцов катализаторов наблюдается в интервале 140 – 180 °С, согласно литературным данным [331] такое низкотемпературное поглощение связано с восстановлением нестабильного Au_2O_3 ($\Delta H_{06} = + 19.3$ кДж/моль), слабо взаимодействующего с носителем, и, вероятно, не являющегося активным участником каталитического процесса. Кроме этого, для всех без исключения образцов катализаторов 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.

Представленные выше данные объясняют сравнительно низкую активность исследуемых катализаторов в свежеприготовленном состоянии, так как высокозарядные ионы золота Au^{3+} , по нашим данным, каталитически неактивны.

ИК-спектры CO, адсорбированного на катализаторах $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, представлены на рисунке 27. Для оценки влияния атмосферы предварительной обработки на электронное состояние золота регистрацию спектров проводили для восстановленных и окисленных при 300 °С в течение 1 часа образцов.

Анализ ИК-спектров показал, что для всех исследуемых образцов, независимо от условий предобработок, наблюдается полоса поглощения при 2104 – 2105 cm^{-1} относящаяся к поверхностным карбонилам атомов золота $\text{Au}^0\text{-CO}$; интенсивность данного поглощения для образцов после окислительной обработки меньше, чем после восстановительной. Только для двух образцов $\text{Au}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (в) и $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (г) в ИК CO спектрах наблюдается поглощение при 2143 - 2145 cm^{-1} , относящееся к комплексам ионов $\text{Au}^+\text{-CO}$, кроме того, интенсивность данного поглощения незначительно изменяется при изменении атмосферы предварительной обработки (H_2 или O_2). Соответственно, ионные состояния золота являются весьма стабильными и малочувствительны к окислительно-восстановительным процедурам, что очень хорошо согласуется с результатами каталитических исследований. В ИК-спектрах образцов Au/TiO_2 (а) и $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (б) полосы поглощения, соответствующие карбонильным комплексам $\text{Au}^+\text{-CO}$, отсутствуют. Для Au/TiO_2 (а) и $\text{Au}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (в) наблюдается полоса поглощения при 2120 – 2123 cm^{-1} , которая относится к карбонилам восстановленного золота, однако сравнительно высокая ν_{CO} говорит о электронодефицитности этих состояний золота ($\text{Au}^{\delta+}$), вероятно, вследствие влияния носителя.

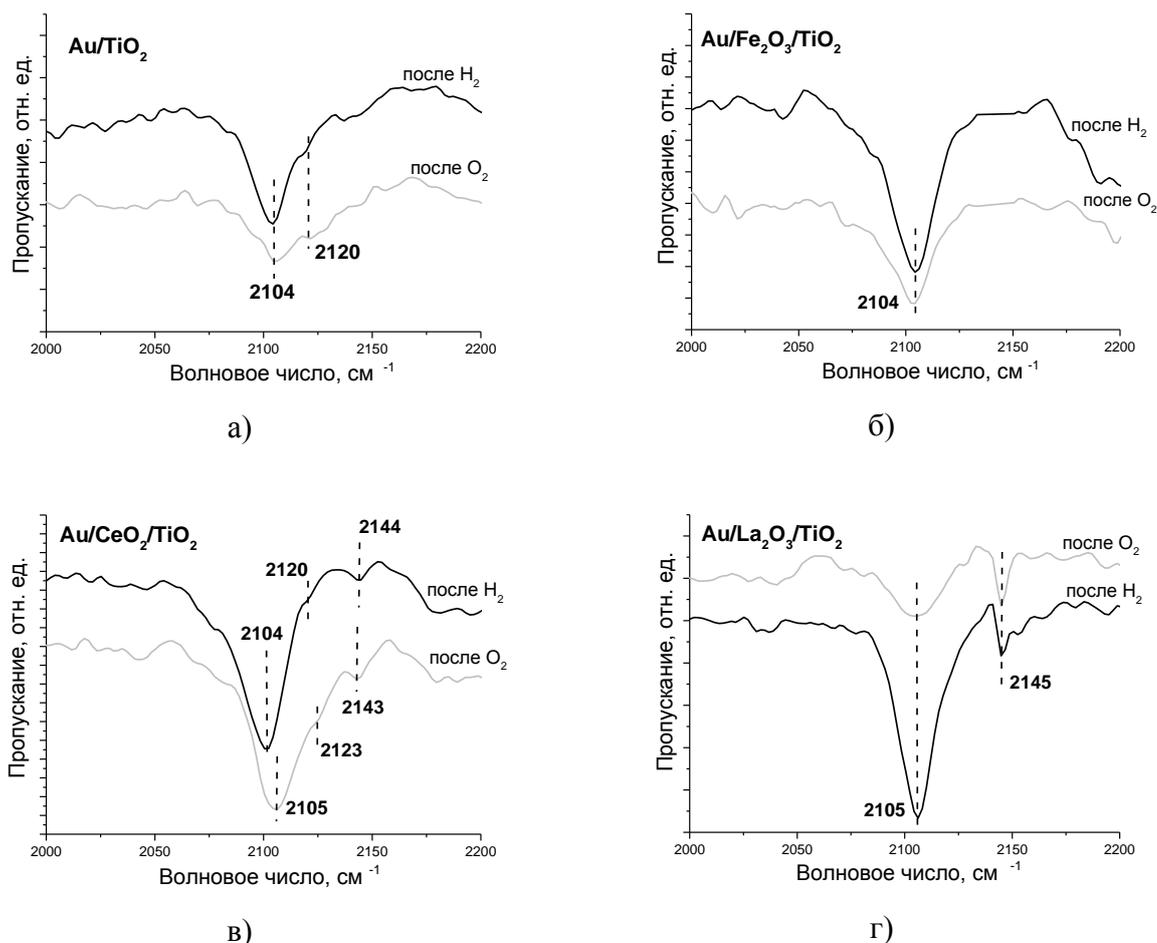


Рисунок 27 - ИК-спектры CO, адсорбированного на Au/M_xO_y/TiO₂ образцах (где M_xO_y – La₂O₃, CeO₂ или Fe₂O₃), предварительно обработанных в атмосфере водорода или кислорода при 300 °С в течение 1 часа

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. 28 и таблица 12). В свежеприготовленном немодифицированном (рис. 28а) и модифицированном оксидом лантана (рис. 28, б) образцах золото присутствует в трех состояниях: металлическом ($E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = 84,2$ эВ), одновалентном ($E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = 85,6$ эВ) и трехвалентном ($E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = 86,7$ эВ), при этом доля трехвалентного состояния в лантансодержащем образце значительно выше, чем одновалентного и металлического. В свою очередь, в немодифицированном образце содержание трехвалентного и одновалентного золота примерно одинаково, эти данные хорошо согласуются с результатами каталитических исследований (немодифицированный образец в свежеприготовленном состоянии обладает наибольшей активностью среди всех исследуемых систем, так как доля одновалентных ионов для него максимальна).

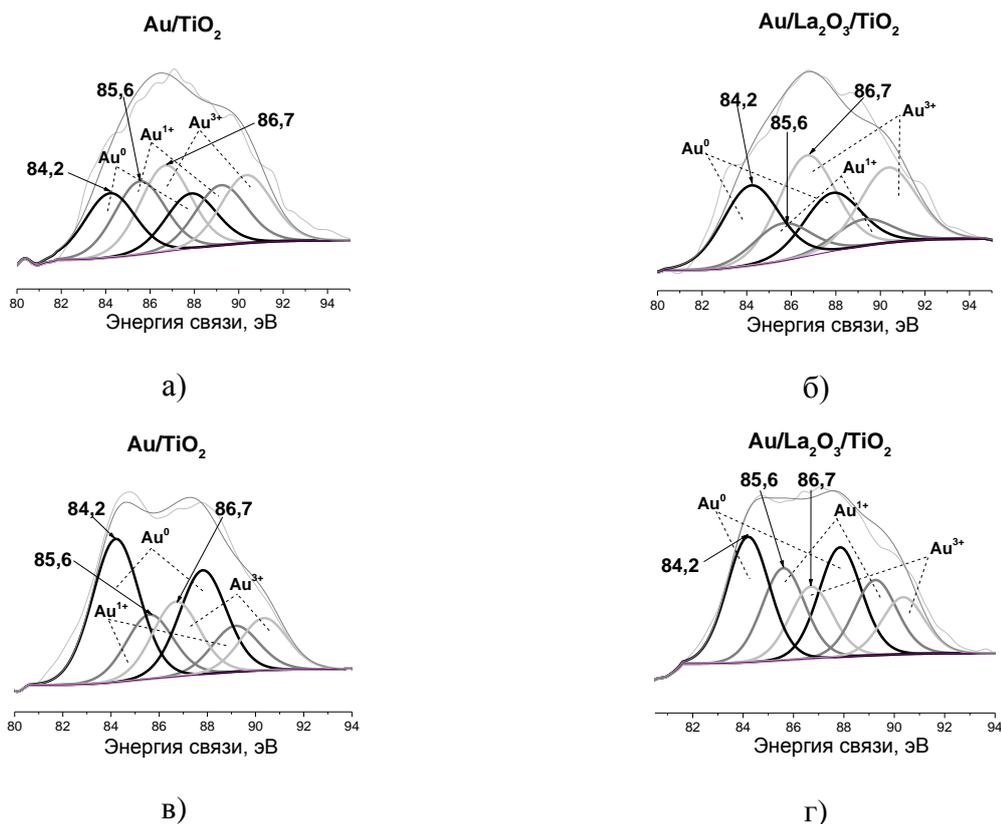


Рисунок 28 - Au4f РФЭ спектры образцов Au/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂: а, б – свежеприготовленные; в, г – после хранения (1 год)

Таблица 12. Содержание состояний Au⁰, Au¹⁺ и Au³⁺ в образцах Au/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂

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

1*, 2* – свежеприготовленные Au/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂; 3*, 4* – предобработанные в H₂ (300 °C, 1 ч) Au/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂; 5*, 6* - после реакции окисления CO Au/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂; 7*, 8* – после хранения (1 год) Au/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂

После проведения восстановительной обработки в обоих образцах (таблица 12) существенно увеличивается доля металлического состояния ($E_{св}(Au4f_{7/2}) = 84,2$ эВ), при этом в лантансодержащем образце трехвалентное золото полностью исчезает, а активность существенно возрастает, что еще раз доказывает неактивность состояний Au³⁺.

После проведения каталитического процесса для Au/La₂O₃/TiO₂ образца (таблица 12) доля однозарядных ионов осталась на прежнем уровне, что говорит о хорошей стабилизации состояний Au¹⁺ в данном образце (что подтверждают также данные ИК СО, рис. 27). Напротив, для Au/TiO₂ образца наблюдалось существенное уменьшение доли одновалентных ионов (таблица 12).

Процесс хранения приводит к перераспределению долей различных состояний золота (рис. 29, в и г; таблица 12). В случае немодифицированного образца наблюдается значительное уменьшение доли однозарядных ионов вместе с увеличением доли металлического состояния. Эти данные объясняют спад активности после хранения для этого образца и еще раз доказывают, что золото в металлическом состоянии не отвечает за возникновение каталитической активности, что также подтверждают данные УФ-спектроскопии (рис. 25). Напротив, для Au/La₂O₃/TiO₂ образца наблюдается существенное увеличение доли состояний Au¹⁺ по сравнению со свежеприготовленным образцом, что также хорошо согласуется с результатами каталитических испытаний.

4.3. Выводы к главе 4

Сопоставление результатов каталитических и физико-химических измерений показывает, что основной причиной невысокой низкотемпературной активности свежеприготовленных образцов, за исключением немодифицированного образца (в реакции окисления СО), является то, что основная часть золота в данных системах находится в каталитически неактивном трехвалентном состоянии (ТТВ рис. 26 и РФЭС рис. 28, таблица 12). Предобработка катализаторов в атмосфере водорода приводит к существенному увеличению активности в обоих изучаемых процессах, что обусловлено разложением комплекса трехвалентного золота и одновременным формированием не только металлического, но и одновалентного состояния, которое, вероятно, и отвечает за возникновение низкотемпературной активности (ИК СО рис. 27 в и г, РФЭС рис. 28, таблица 12). 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 немодифицированного образца после хранения в течение года. На основе РФЭС данных было показано, что в свежеприготовленном состоянии доля одновалентных ионов в Au/TiO₂ гораздо выше, чем в модифицированных образцах. Эти данные объясняют высокую каталитическую активность немодифицированного образца в

свежеприготовленном состоянии в реакции окисления СО и еще раз доказывают, 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. 28, в, таблица 12). Существенное уменьшение вклада одновалентного золота с ростом доли металлической фазы после проведения каталитического процесса говорит о плохой стабилизации данного состояния на поверхности немодифицированного оксида титана (таблица 12), что при больших временах эксплуатации вероятнее всего приведет к потере каталитической активности. Для модифицированного оксидом лантана 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. 28, г, таблица 12) и, как следствие, существенному увеличению активности по сравнению со свежеприготовленным образцом, в котором доля одновалентного золота была незначительна (рис. 28, б, таблица 12). Кроме того, одновалентные состояния золота в данном образце оказались гораздо устойчивее к действию реакционной среды, чем в немодифицированном образце (таблица 12), что говорит об эффективной стабилизации активных центров.

Таким образом, на основе сопоставления данных каталитических и физико-химических исследований показано, что в наиболее активных образцах наблюдается наиболее высокий вклад однозарядных ионов золота. В то же время образцы с высоким содержанием трехвалентных ионов малоактивны в низкотемпературной области. Металлическая фаза присутствует во всех образцах, однако корреляции ее концентрации с каталитической активностью не наблюдается. Ранее в наших работах [284-286, 296, 297] было показано, что такие металлические состояния могут активно включаться в реакцию окисления СО, но при более высоких температурах (более 100 °С). Можно сделать вывод о том, что основной причиной изменения каталитических свойств образцов при окислительно-восстановительных обработках и после хранения является изменение электронного состояния золота, и, прежде всего, доли однозарядных ионов. Модифицирование оксида титана оксидами переходных металлов приводит к стабилизации активных (одновалентные ионы) состояний золота, устойчивых к действию реакционной среды и условиям хранения. И, как уже не раз отмечалась, как селективное, так и полное окисление на изучаемых металлах (золото или серебро) инициируется в рамках одной степени окисления на аналогичных активных центрах – $M^{\delta+}$ ($0 < \delta < 1$), а направление процесса определяется величиной эффективного заряда иона $\delta+$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных, полученных комплексом физико-химических методов по исследованию состояния серебра и золота на поверхности различных носителей, и их сопоставление с результатами каталитических испытаний в процессах газофазного окисления СО и жидкофазного окисления спиртов позволяет предположить, что природа активных центров серебра и золота в обоих изучаемых процессах идентична – одновалентные ионы M^+ . Такие ионы, вероятнее всего, входят в состав заряженных кластеров $M_n^{\delta+}$ размером менее 2 нм. В литературе нет единого мнения о природе активных центров золота и серебра в окислительных каталитических процессах, поэтому полученные результаты представляют значительный научный интерес.

Однако, несмотря на идентичную природу активных состояний серебра и золота, механизм их формирования и влияние на них различных факторов различны, а, соответственно, различна и их реакционная способность. Основной причиной этого является различие в химической природе данных металлов. Главной особенностью электронного состояния серебра является стабильность его d-орбитали и наличие единственного устойчивого ионного состояния – однозарядного катиона Ag^{1+} (двух- и трехзарядные ионы серебра крайне нестабильны и существуют только в присутствии сильных окислителей). Золото имеет две вполне устойчивые степени окисления 1+ и 3+, при этом высокочарядные состояния золота, как уже не раз отмечалось в наших работах, неактивны в изучаемых процессах, соответственно, необходимо создавать условия для формирования и стабилизации золота преимущественно в состоянии Au^+ . Кроме того, золото имеет очень низкое сродство к кислороду, что накладывает определенные ограничения, в частности, на выбор носителя.

Для эффективной стабилизации ионных состояний золота не подходят так называемые «инертные» носители. Каталитические системы на основе золота, нанесенного на цеолит, оказались менее эффективны и стабильны в реакции окисления монооксида углерода, чем катализаторы, в которых в качестве носителя использовали оксид титана, который относится к активным носителям за счет своей способности к переходу $Ti^{4+} \leftrightarrow Ti^{3+}$, обладает эффектом сильного взаимодействия металл-носитель и, соответственно, более эффективно стабилизирует ионные состояния золота. Высокая активность катализаторов Au/TiO_2 в низкотемпературном окислении СО известна давно и не дает новой научной информации. Однако после продолжительного хранения для таких систем характерен значительный спад активности (на 50-80% от первоначального значения), что также отмечалось ранее в литературе, и представляет собой серьезную

проблему для практического применения золотых катализаторов. Наши исследования также показали спад активности после длительного хранения (в течении 1 года) для немодифицированного образца. В отличие от немодифицированного, активность модифицированных образцов увеличилась после хранения в течении года, наилучшие результаты были получены для образца, модифицированного оксидом лантана. Модифицирование оксида титана оксидами переходных металлов приводит к стабилизации активных (одновалентные ионы) состояний золота, устойчивых к действию реакционной среды и условиям хранения.

Проведенные исследования показали, что влияние природы носителя, модификатора, атмосферы предварительной обработки и процесса хранения на каталитические свойства золотосодержащих катализаторов в изучаемых процессах определяется, прежде всего, воздействием данных факторов на электронное состояние нанесенного металла. Оптимальными промоторами в этом случае являются модифицирующие добавки оксида лантана и восстановительная предобработка образцов, которые эффективно стабилизируют Au^+ состояния.

Напротив, для каталитических систем на основе серебра активные носители менее предпочтительны для процессов газофазного окисления. Серебро химически активнее золота, оно легче окисляется, особенно в высокодисперсном состоянии, поэтому слишком сильное взаимодействие металл-носитель в этом случае может привести к образованию поверхностных соединений или «зачехлению» частиц серебра носителем, что вызывает дезактивацию катализатора. Что мы и наблюдали при изучении каталитических систем на основе серебра, нанесенного на немодифицированный и модифицированный оксидом лантана оксид титана. Было установлено, что цеолит является более предпочтительным носителем для серебра в силу оптимальной силы взаимодействия металл-носитель, обусловленной химической природой цеолита, который является сравнительно инертным носителем в окислительных процессах, в отличие от оксида титана.

Однако даже в пределах одного носителя существует ряд факторов, которые влияют на формирование и стабилизацию ионных состояний серебра. Было установлено, что химический состав цеолита, в нашем случае соотношение Si/Al, которое обуславливает различную кислотность поверхности цеолита, очень сильно влияет на активность Ag/ZSM-5 катализаторов в реакции окисления CO. Наилучшие результаты достигаются при наименьшей концентрации протонных центров (БКЦ) на поверхности носителя (наибольшее значение соотношения Si/Al), которые, в данном случае, препятствуют стабилизации ионных состояний серебра за счет конкуренции протонов поверхности с ионами серебра в процессе приготовления; в этом случае серебро

адсорбируется на Льюисовских основных центрах, образующихся из БКЦ в процессе высокотемпературной окислительно-восстановительно предобработки. Действие последней обусловлено следующим: окислительная обработка приводит к: 1) разложению прекурсора серебра на поверхности цеолита с образованием нескольких состояний серебра: металлического, ионного и кластерного; 2) дегидратации поверхности цеолита и образованию основных центров Льюиса из БКЦ, на которых локализуются и стабилизируются Ag^+ состояния; 3) образованию адсорбированных форм кислорода, которые промотируют процесс окисления; а последующая восстановительная предобработка, вероятно, частично восстанавливает ионное серебро, формируя оптимальный эффективный заряд δ^+ ($0 < \delta^+ < 1$). Также существует точка зрения, что последующая восстановительная обработка приводит к частичной агрегации наночастиц серебра с образованием дефектных частиц, на которых адсорбция СО и кислорода происходит легче и быстрее, чем на не дефектных частицах.

Активность образцов на основе серебра, нанесенного на немодифицированный и модифицированный оксид титана ниже, чем катализаторов Ag/ZSM-5, что обусловлено значительным отличием в структурных и химических свойствах данных носителей. Оксид титана относится к оксидам переменной валентности и способен в окислительно-восстановительных условиях к переходам $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$, что, естественно, оказывает влияние на взаимодействие металл-носитель, которое в некоторых случаях очень сильное, вплоть до образования поверхностных соединений (титанатов) нанесенных металлов, или «наползания» пленки оксида титана на металлические частицы в окислительной атмосфере. Что мы и наблюдали для Ag/TiO₂ и Ag/La₂O₃/TiO₂ образцов. Данные образцы проявляют наименьшую активность в обоих изучаемых процессах среди исследуемых каталитических систем. При введении в систему модифицирующих добавок в виде оксидов железа и церия характер взаимодействия серебра с носителем изменяется. Возможно, модификаторы образуют с носителем собственные смешанные оксидные системы с новыми свойствами, либо серебро в этом случае адсорбировано не на носителе, а на модификаторах. Однако это пока только предположения, т.к. малые размеры частиц не позволяют детектировать отдельные фазы модификаторов методом РФА. Наилучшие результаты в обоих изучаемых процессах были получены при введении в систему оксида церия, что связано с формированием более устойчивых ионных состояний серебра, менее чувствительных к окислительно-восстановительным обработкам по сравнению с другими модификаторами.

Таким образом, влияние природы носителя, модификатора и атмосферы предварительной обработки на каталитические свойства серебросодержащих

катализаторов в изучаемых процессах, также как и для золотосодержащих катализаторов, определяется, прежде всего, воздействием данных факторов на электронное состояние нанесенного металла. В случае систем Ag/ZSM-5 эффективной стабилизации активных состояний Ag^+ удастся достичь посредством подбора оптимальной концентрации кислотных центров (наименьшая концентрация БКЦ) на поверхности цеолита в сочетании с окислительно-восстановительной предобработкой, в случае систем $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, в силу различий в химической природе носителей, наилучшее стабилизирующее действие наблюдается при введении в систему оксидов церия и железа.

Различия в механизме действия модифицирующих добавок различной природы на ионные состояния серебра и золота связаны с различной химической природой этих металлов. Как уже упоминалось выше, у серебра одна устойчивая степень окисления +1, а у золота две: +1 и +3. Поэтому эффективными промоторами для серебра являются оксиды церия и железа, обладающие электроноакцепторными свойствами и стабилизирующие активные ионы Ag^+ , а для золота – оксид лантана, обладающий электронодонорными свойствами и препятствующий образованию и стабилизации неактивных ионов Au^{3+} . С этой же точки зрения можно объяснить различия во влиянии атмосферы предварительной обработки на формирование и стабилизацию активных состояний золота и серебра. Для серебра промотирующее действие оказывает окислительная предобработка (за исключением $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$), а для золота - восстановительная.

Полученные результаты имеют и практическое значение. Изученные катализаторы показали высокую эффективность в низкотемпературном окислении CO. Модифицированные катализаторы $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, помимо 100% активности при комнатной температуре, весьма стабильны и сохраняют исходную активность даже при длительном хранении в течение года. Это позволяет решить основную проблему золотых катализаторов – быстрой дезактивации в процессе эксплуатации и хранения.

Катализатор Ag/ZSM-5 с силикатным модулем 80 также представляет большой практический интерес для процесса низкотемпературного окисления CO. Хотя его активность пока ниже золотого (100% конверсия при 40 °C), но его потенциал еще до конца не раскрыт. Катализатор намного дешевле золотого, обладает высокой стабильностью. В литературе есть несколько сообщений и о более высокой активности некоторых серебряных катализаторов (при температуре ниже 40 °C), но эти работы не получили широкого продолжения, возможно, из-за дороговизны и сложного синтеза их носителей. В то же время ZSM-5 является промышленно освоенным, сравнительно недорогим и широко распространенным носителем. Полученные в данной работе, а также в наших ранее выполненных исследованиях результаты влияния модифицирующих

добавок на активность серебра и золота позволяют надеяться на повышение эффективности катализаторов Ag/ZSM-5 путем их промотирования оксидами ряда переходных металлов. Данные исследования планируются в дальнейшей работе нашей группы.

Очень перспективными изучаемые катализаторы являются для процессов жидкофазного окисления спиртов (и других органических соединений). Для данных процессов на золотых катализаторах в последние годы наблюдается взрывной интерес исследователей в связи актуальностью проблем переработки биомассы и валоризации (повышения ценности) ее продуктов. Каталитические эксперименты показали высокую эффективность модифицированных катализаторов Au/TiO₂ в процессе жидкофазного окисления спиртов. Несмотря на то, что серебросодержащие системы уступают по характеристикам активности золотосодержащим системам в данном процессе, полученные результаты показывают также перспективность использования серебросодержащих катализаторов в процессах жидкофазного окисления спиртов и открывают новую область исследования, так как в литературе практически отсутствует информация об активности серебра в данных процессах. Кроме того, в качестве модельного спирта нами был выбран 1-октанол, который относится к малоактивным спиртам, и, соответственно, при переходе к более реакционноспособным веществам (вторичные и третичные спирты, многоатомные спирты, альдегиды, эфиры и др.) можно ожидать намного более высоких показателей активности серебряных и золотых катализаторов. А селективность по тому или иному продукту, как было показано в нашей работе, можно регулировать введением модифицирующих добавок различной природы.

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 /TiO₂. Установлено, что цеолит является более предпочтительным носителем для серебра в реакции окисления CO. Показано, что факторами, стабилизирующими активные состояния Ag^+ , являются наименьшая концентрация протонных кислотных центров на поверхности цеолита (высокий силикатный модуль 80) и последовательная окислительно-восстановительная предобработка. В случае систем Ag/ M_xO_y /TiO₂ 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 Au/ M_xO_y /TiO₂. 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 - Au/La₂O₃/TiO₂, предобработанный в водороде, и Ag/ZSM-5 с силикатным модулем 80.
6. Разработан эффективный катализатор Au/La₂O₃/TiO₂ для процессов жидкофазного окисления спиртов. Хотя серебросодержащие системы Ag/MO_x/TiO₂ 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park, E.D. Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream / E.D. Park, D. H. Lee // *Catal. Today.*—2009.—V. 139.—P. 280-290.
2. Liu, K. Recent advances in preferential oxidation of CO reaction over platinum group metal catalysts / K. Liu, A.Q. Wang, T. Zhang // *ACS Catal.*—2012.—V. 2—P. 1165-1178.
3. McEwan, L. A review of the use of gold catalysts in selective hydrogenation reactions / L. McEwan, M. Julius, S. Roberts, J.C.Q. Fletcher // *Gold Bull.*—2010.—V.43.—P. 298-306.
4. Du, X.L. Hydrogen-independent reductive transformation of carbohydrate biomass into g-valerolactone and pyrrolidone derivatives with supported gold catalysts / X.L. Du, L. He, S. Zhao, Y.M. Liu, Y. Cao, H.Y. He, K.N. Fan // *Angew. Chem. Int. Ed.*—2011.—V. 50.—P. 7815-7819.
5. Wong, M.S. Cleaner water using bimetallic nanoparticle catalysts / M.S. Wong, P.J.J. Alvarez, Y.-L. Fang, N. Aköcin, M.O. Nutt, J.T. Miller, K.N. Heck // *J. Chem. Technol. Biotechnol.*—2009.—V. 84.—P. 158-166.
6. Miah, M.R. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at a bromine adatom-modified gold electrode in alkaline media / M.R. Miah, T. Ohsaka // *Electrochim. Acta.*—2009.—V. 54.—P. 5871-5876.
7. Murray, R.W. Nanoelectrochemistry: Metal nanoparticles, nanoelectrodes, and nanopores / R.W. Murray // *Chem. Rev.*—2008.—V. 108.—P. 2688-2720.
8. Della Pina, C. Selective oxidation using gold / C. Della Pina, E. Falletta, L. Prati, M. Rossi // *Chem. Soc. Rev.*—2008.—V. 37.—P. 2077-2095.
9. Gong, J. Surface science investigations of oxidative chemistry on gold / J. Gong, C.B. Mullins // *Acc. Chem. Res.*—2009.—V.42.—P. 1063-1073.
10. Della Pina, C. Update on selective oxidation using gold / C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi // *Chem. Soc. Rev.* —2012.—V. 41.—P.350-369.
11. Turner, M. Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters / M. Turner, V.B. Golovko, O.P.H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M.S. Tikhov, et al. // *Nature.*—2008.—V. 454.—P. 981-983.
12. Yang, X.F. Unusual selectivity of gold catalysts for hydrogenation of 1,3-Butadiene toward cis-2-Butene: A joint experimental and theoretical investigation / X.F. Yang, A.Q. Wang, Y.L. Wang, T. Zhang, J. Li // *J. Phys. Chem. C.*—2010.—V. 114.—P. 3131-3139.

13. Bertelsen, S. Organocatalysis after the gold rush / S. Bertelsen, K.A. Jorgensen // *Chem. Soc. Rev.*—2009.—V. 38.—P. 2178-2189.
14. Wu, P. Supported gold catalysts for selective oxidation of organics / P. Wu, K.P. Loh, X.S. Zhao // *Sci. Adv. Mater.*—2011.—V. 3.—P. 970-983.
15. Vinod, C.P. Recent advances in the heterogeneously catalysed aerobic selective oxidation of alcohols / C.P. Vinod, K. Wilson, A.F. Lee // *J. Chem. Technol. Biotechnol.*—2011.—V. 86.—P. 161-171.
16. Katryniok, B. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals / B. Katryniok, H. Kimura, E. Skrzynska, J.-S. Girardon, P. Fongarland, M. Capron, et al. // *Green Chem.*—2011.—V. 13.—P. 1960-1979.
17. Abu Sohel, S.M. Carbocyclisation of alkynes with external nucleophiles catalysed by gold, platinum and other electrophilic metals / S.M. Abu Sohel, R.-S. Liu // *Chem. Soc. Rev.*—2009.—V. 38.—P. 2269-2281.
18. Takei, T. Gold clusters supported on La(OH)₃ for CO oxidation at 193 K / T. Takei, I. Okuda, K.K. Bando, T. Akita, M. Haruta // *Chem. Phys. Lett.*—2010.—V. 493.—P. 207-211.
19. Date, M. Vital role of moisture in the catalytic activity of supported gold nanoparticles / M. Date, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta // *Angew. Chem. Int. Ed.*—2004.—V. 43.—P. 2129-2132.
20. Han, Y.F. Effects of different types of γ -Al₂O₃ on the activity of gold nanoparticles for CO oxidation at low-temperatures / Z.Y. Zhong, K. Ramesh, F.X. Chen, L.W. Chen // *J. Phys. Chem. C.*—2007.—V. 111.—P. 3163-3170.
21. Zhong, Z.Y. Insights into the oxidation and decomposition of CO on Au/r-Fe₂O₃ and on r-Fe₂O₃ by coupled TG-FTIR / Z.Y. Zhong, J. Highfield, M. Lin, J. Teo, Y.F. Han // *Langmuir*. 2008.—V. 24.—P. 8576-8582.
22. Farrauto, R.J. Environmental catalysis into the 21st century / R.J. Farrauto, R.M. Heck // *Catal. Today.*—2000.—V. 55.—P. 179-187.
23. Liu, J.Y. Advanced electron microscopy of metal-support interactions in supported metal catalysts / J.Y. Liu // *ChemCatChem.*—2011.—V. 3.—P. 934-948.
24. Schubert, M. CO oxidation over supported gold catalysts—"inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction/ M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. Behm // *J. Catal.*—2001.—V. 197.—P. 113-122.
25. Bond, G.C. Catalysis by gold / G.C. Bond, D.T. Thompson // *Catal. Rev. Sci. Eng.*—1999.—V. 41.—P. 319-388.

26. Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold / M. Haruta // *Catal. Today.*–1997.–V. 36.–P. 153-160.
27. Haruta, M. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃ and Co₃O₄ / M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon // *J. Catal.*–1993.–V. 144.–P. 175-192.
28. Hashmi, A.S.K. Gold catalysis / A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings // *Angew. Chem. Int. Ed.*–2006.–V. 45.–P. 7896-7936.
29. Haruta, M. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide / M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S.J. Iijima // *Catal.*–1989.–V. 115.–P. 301-309.
30. Chen, M.S. Catalytically active gold: from nanoparticles to ultrathin films / D.W. Goodman, M.S. Chen // *Acc. Chem. Res.*–2006.–V. 39.–P. 739-746.
31. Min, B.K. Heterogeneous gold-based catalysis for green chemistry: low-temperature CO oxidation and propene oxidation / B.K. Min, C.M. Friend // *Chem. Rev.*–2007.–V. 107.–P. 2709-2724.
32. Kung, M.C. Understanding Au-catalyzed low-temperature CO oxidation / R.J. Davis, H.H. Kung // *J. Phys. Chem. C.*–2007.–V.111.–P. 11767-11775.
33. Chen, M.S. Catalytically active gold on ordered titania supports /M.S. Chen, D.W. Goodman // *Chem. Soc. Rev.*–2008.–V. 37.–P. 1860-1870.
34. Valden, M. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties / M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman // *Science.*–1998.–V. 281.–P. 1647-1650.
35. Chen, M.S. The structure of catalytically active gold on titania / M.S. Chen, D.W. Goodman // *Sci.*–2004.–V. 306.–P. 252-255.
36. Arenz, M. CO combustion on supported gold clusters / M. Arenz, U. Landman, U. Heiz // *ChemPhysChem.*–2006.–V. 7.–P. 1871-1879.
37. Lopez, N. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation / N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J.K. Norskov // *J. Catal.*–2004.–V. 223.–P. 232-235.
38. Valden, M. Structure sensitivity of CO oxidation over model Au/TiO₂ catalysts / M. Valden, S. Pak, X. Lai, D.W. Goodman // *Catal. Lett.*–1998.–V. 56.–P. 7-10.
39. Kung, H.H. Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation / M.C. Kung, C.K. Costello // *J. Catal.*–2003.–V. 216.–P. 425-432.

40. Campbell, C.T. Model oxide-supported metal catalysts: energetics, particle thicknesses, chemisorption and catalytic properties / C.T. Campbell, A.W. Grant, D.E. Starr, S.C. Parker, V.A. Bondzie // *Top. Catal.*—2000.—V. 14.—P. 43-51.
41. Lee, S. CO oxidation on Au_n/TiO₂ catalysts produced by size-selected cluster deposition / S. Lee, C. Fan, T. Wu, S. Anderson // *J. Am. Chem. Soc.*—2004.—V. 126.—P. 5682-5683.
42. Meier, D.C. The influence of metal cluster size on adsorption energies: CO adsorbed on Au clusters supported on TiO₂ / D.C. Meier, D.W. Goodman // *J. Am. Chem. Soc.* 2004.—V. 126—P. 1892-1899.
43. Tong, X. Pinning mononuclear Au on the surface of titania / X. Tong, L. Benz, P. Kemper, H. Metiu, M.T. Bowers, S.K. Buratto // *J. Am. Chem. Soc.*—2005.—V. 127.—P. 13516-13518.
44. Miller, J.T. The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts / J.T. Miller, A.J. Kropf, Y. Zha, J.R. Regalbuto, L. Delannoy, C. Louis, E. Bus, J.A. van Bokhoven // *J. Catal.* 2006.—V. 240.—P. 222-234.
45. Shaikhutdinov, S.K. Size and support effects for CO adsorption on Au model catalysts / S.K. Shaikhutdinov, R. Meyer, M. Naschitzki, M. Baumer, H. Freund // *J. Catal. Lett.* — 2003.—V. 86.—P. 211-219.
46. Kim, T.S. Cryogenic CO oxidation on TiO₂ supported gold nanoclusters pre-covered with atomic oxygen / T.S. Kim, J.D. Stiehl, C.T. Reeves, R.J. Meyer, C.B. Mullins // *J. Am. Chem. Soc.*—2003.—V. 125.—P. 2018-2019.
47. Bondzie, V. The Kinetics of CO oxidation by adsorbed oxygen on well-defined gold particles on TiO₂ / V. Bondzie, S. Parker, C. Campbell // *Catal. Lett.*—1999.—V. 63.—P. 143-151.
48. Bondzie, V.A. Oxygen Adsorption on well-defined gold particles on TiO₂(110) / Parker, S.C. Campbell, C.T. // *J. Vac. Sci. Technol.*—1999.—V.A17.—P. 1717-1720.
49. Stiehl, J.D. Reactive scattering of CO from an oxygen-atom-covered Au/TiO₂ model catalyst / J.D. Stiehl, T.S. Kim, C.T. Reeves, R.J. Meyer, C.B. Mullins // *J. Phys. Chem. B.*—2004.—V. 108.—P. 7917-7926.
50. Haruta, M. When gold is not noble: catalysis by nanoparticles / *Chem. Rec.*—2003.—V.3.—P. 75-87.
51. Bond, D. Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide / D. Bond, T. Thompson // *Gold Bull.*—2000.—V.33.—P. 41-50.
52. Bond, D. Formulation of mechanisms for gold-catalysed reactions / D. Bond, T. Thompson // *Gold Bull.*—2009.—V. 42.—P. 247-259.

53. Guzman, S. Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during co oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO₂ / S. Guzman, A. Carretin, J. Corma // *Am. Chem. Soc.*—2005.—V. 127.—P. 3286-3287.
54. Li, L. Origin of the high activity of Au/FeO_x for low-temperature CO oxidation: direct evidence for a redox mechanism / L. Li, A.Q. Wang, B. Qiao, J. Lin, Y. Huang, X. Wang, et al. // *J. Catal.*—2013.—V. 299.—P. 90-100.
55. Daniells, S. The mechanism of low-temperature CO oxidation with Au/Fe₂O₃ catalysts: a combined Mössbauer, FT-IR, and TAP reactor study / S. Daniells, A. Overweg, M. Makkee, J. Moulijn // *J. Catal.*—V. 230.—2005.—P. 52-65.
56. Ches, J.M. Contributions of Electron Microscopy to Understanding CO Adsorption on Powder Au/Ceria-Zirconia Catalysts / J.M. Ches, J.J. Delgado, M. Lopez-Haro, R. Pilasombat, J.A. Perez-Omil, S. Trasobares, et al. // *Chem. Eur. J.*—2010.—V. 16.—P. 9536-9543.
57. Yates, J.T. Spectroscopic observation of dual catalytic sites during oxidation of CO on Au/TiO₂ catalysts / J.T. Yates, I.X. Green, W.J. Tang, M. Neurock // *Science.*—2011.—V. 333.—P. 736-739.
58. Green, I.X. Inhibition at perimeter sites of Au/TiO₂ oxidation catalyst by reactant oxygen / I.X. Green, W.J. Tang, M. McEntee, M. Neurock, J.T. Yates // *J. Am. Chem. Soc.*—2012.—2012.—V. 134.—P. 12717-12723.
59. Uchiyama, T. Systematic morphology changes of gold nanoparticles supported on CeO₂ during CO oxidation / T. Uchiyama, H. Yoshida, Y. Kuwauchi, S. Ichikawa, S. Shimada, M. Haruta, et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.*—2011.—V. 50.—P. 10157-10160.
60. Kuwauchi, Y. Intrinsic catalytic structure of gold nanoparticles supported on TiO₂/ H. Yoshida, T. Akita, M. Haruta, S. Takeda // *Angew. Chem. Int. Ed.*—2012.—V. 51.—P. 7729-7733.
61. Yoshida, H. Visualizing gas molecules interacting with supported nanoparticulate catalysts at reaction conditions / H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J.R. Jinschek, K.J. Sun, S. Tanaka, et al. // *Science.*—2012.—V. 335.—P. 317-319.
62. Ta, N. Stabilized gold nanoparticles on ceria nanorods by strong interfacial anchoring / N. Ta, J.J. Liu, S. Chenna, P.A. Crozier, Y. Li, A. Chen et al. // *J. Am. Chem. Soc.*—2012.—V. 134.—P. 20585-20588.
63. Lopez, N. The adhesion and shape of nanosized Au particles in a Au/TiO₂ catalyst / N. Lopez, J.K. Norskov, T.V.W. Janssens, A. Carlsson, A. Puig-Molina, B.S. Clausen, et al. // *J. Catal.*—2004.—V. 225.—P. 86-94.

64. Mavrikakis, M. Making gold less noble / M. Mavrikakis, P. Stoltze, J.K. Norskov // *Catal. Lett.*–2000.–V. 64.–P. 101-106.
65. Corma, A. Stabilization of cationic gold species on Au/CeO₂ catalysts under working conditions / A. Corma, P. Concepcion, S. Carrettin // *Appl. Catal. A: Gen.*–2006.–V. 307.–P. 42-45.
66. Wang, F. Detection and measurement of surface electron transfer on reduced molybdenum oxides (MoO(x)) and catalytic activities of Au/MoO(x) / F. Wang, W. Ueda, J. Xu // *Angew. Chem. Int. Ed.*–2012.–51.–P. 3883-3887.
67. Kiely, C.J. Identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for CO oxidation / C.J. Kiely, A.A. Herzing, A.F. Carley, P. Landon, G.J. Hutchings // *Science.*–2008.–V. 321.–P. 1331-1335.
68. Molina, L.M. Some recent theoretical advances in the understanding of the catalytic activity of Au / L.M. Molina, B. Hammer // *Appl. Catal. A: Gen.*–2005.–V. 291.–P. 21-31.
69. Yoon, B.H. Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au₈ clusters on MgO / B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, A.S. Worz, J.M. Antonietti, S. Abbet, et al. // *Sci.*–2005.–V. 307.–P. 403-407.
70. Lin, X. Characterizing low-coordinated atoms at the periphery of MgO-supported Au islands / X. Lin, N. Nilius, M. Sterrer, P. Koskinen, H. Hakkinen, H.J. Freund // *Phys. Rev.*–2010.–V. B 81.–P. 153406-153406-4.
71. Sterrer, M. Interaction of gold clusters with color centers on MgO(001) films / M. Sterrer, E. Yulikov, M. Fischbach, H. Heyde, P. Rust, G. Pacchioni, et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.*–2006.–V. 45.–P. 2630-2632.
72. Frondelius, P. Formation of gold(I) edge oxide at flat gold nanoclusters on an ultrathin MgO film under ambient conditions / P. Frondelius, H. Hakkinen, K. Honkala // *Angew. Chem. Int. Ed.*–2010.–V. 49.–P. 7913-7916.
73. Hao, Y.L. CO oxidation catalyzed by gold supported on MgO: Spectroscopic identification of carbonate-like species bonded to gold during catalyst deactivation / Y. Hao, M. Mihaylov, E. Ivanova, K. Hadjiivanov, H. Knozinger, B.C. Gates // *J. Catal.*–2009.–V. 261.–P. 137-149.
74. Hao, Y.L. Activation of dimethyl gold complexes on MgO for CO oxidation: Removal of methyl ligands and formation of catalytically active gold clusters / Y.L. Hao, B.C. Gates // *J. Catal.*–2009.–V. 263.–P. 83-91.

75. Calla, J.T. Influence of dihydrogen and water vapor on the kinetics of CO oxidation over Au/Al₂O₃ / J.T. Calla, R.J. Davis // *Ind. Eng. Chem. Res.*–2005.–V. 44.–P. 5403-5410.
76. Fierro-Gonzalez, J.C. Catalysis by gold dispersed on supports: the importance of cationic gold / J.C. Fierro-Gonzalez, B.C. Gates // *Chem. Soc. Rev.*–2008.–V. 37.–P. 2127-2134.
77. Meyer, R. Surface chemistry of catalysis by gold / R. Meyer, C. Lemire, S.K. Shaikhutdinov, H. Freund // *Gold Bull.*–2004.–V. 37.–P. 72-124.
78. Campbell, C.T. The active site in nanoparticle gold catalysis / C.T. Campbell // *Sci.*–2004.–V. 306.–P. 234-235.
79. Carrettin, S. Increasing the number of oxygen vacancies on TiO₂ by doping with iron increases the activity of supported gold for CO oxidation / S. Carrettin, Y. Hao, V. Aguilar-Guerrero, B. Gates, S. Trasobares, J. Calvino, A. Corma // *Chem. Eur. J.*–2007.–V. 13.–P. 7771-7779.
80. Schwartz, V. XAS study of Au supported on TiO₂: influence of oxidation state and particle size on catalytic activity / V. Schwartz, D.R. Mullins, W. Yan, B. Chen, S. Dai, S.H. Overbury // *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, P. 15782-15790.
81. Calla, J.T. Effect of alumina and titania on the oxidation of CO over Au nanoparticles evaluated by ¹³C isotopic transient analysis / J.T. Calla, M. Bore, A.K. Datye, R.J. Davis // *J. Catal.*–2006.–V. 238.–P. 458-467.
82. Hernandez, N.C. Electronic charge transfer between ceria surfaces and gold adatoms: a GGA+U investigation / N.C. Hernandez, R. Grau-Crespo, N.H. de Leeuw, J.F. Sanz // *Phys. Chem. Chem. Phys.*–2009.–V.11.–P. 5246-5252.
83. Remediakis, I.N. CO oxidation on rutile-supported Au nanoparticles / I.N. Remediakis, N. Lopez, J.K. Norskov // *Angew. Chem. Int. Ed.*–2005.–V. 44.–P. 1824-1826.
84. Hakkinen, H. Atomic and electronic structure of gold clusters: understanding flakes, cages and superatoms from simple concepts / Hakkinen, H. // *Chem. Soc. Rev.* 2008.–V. 37.–P. 1847-1859.
85. Yan, Z. The role of F-centers in catalysis by Au supported on MgO / S. Chinta, A.A. Mohamed, J.P. Fackler, D.W. Goodman // *J. Am. Chem. Soc.*–2005.–V. 127.–P. 1604-1605.
86. Chen, M.S. On the origin of the unique properties of supported Au nanoparticles / Y. Cai, Z. Yan, D.W. Goodman // *J. Am. Chem. Soc.*–2006.–V. 128.–P. 6341-6346.

87. Stiehl, J.D. Evidence for molecularly chemisorbed oxygen on TiO₂ supported gold nanoclusters and Au(111) / T.S. Kim, S.M. McClure, C.B. Mullins // *J. Am. Chem. Soc.*–2004.–V. 126.–P. 1606-1607.
88. Stiehl, J.D. Reactivity of molecularly chemisorbed oxygen on a Au/TiO₂ model catalyst / J.D. Stiehl, J.L. Gong, R.A. Ojifinni, T.S. Kim, S.M. McClure, C.B. Mullins // *J. Phys. Chem. B.*–2006.–V. 110.–P. 20337-20343.
89. Lee, J.Y. Infrared spectroscopic study of NO reduction by H₂ on supported gold catalysts / J.Y. Lee, J. Schwank // *J. Catal.*–1986.–V. 102.–P. 207-215.
90. Kobayashi, Y. ¹⁹⁷Au Mössbauer study of nano-sized gold catalysts supported on Mg(OH)₂ and TiO₂ / Y. Kobayashi, S. Nasu, S. Tsubota, M. Haruta // *Hyperfine Interact.*–2000.–V. 126.–P. 95-99.
91. Guzman, J. Catalysis by supported gold: correlation between catalytic activity for CO oxidation and oxidation states of gold / J. Guzman, B.C. Gates // *J. Am. Chem. Soc.*–2004.–V. 126.–P. 2672-2673.
92. Boyd, D. Reductive routes to stabilized nanogold and relation to catalysis by supported gold / D. Boyd, S. Golunski, G.R. Hearne, T. Magadzu, K. Mallick, M.C. Raphulu, A. Venugopal, M.S. Scurrrell // *Appl. Catal. A*–2005.–V. 292.–P. 76-81.
93. Hutchings, G.J. Role of gold cations in the oxidation of carbon monoxide catalyzed by iron oxide-supported gold / G.J. Hutchings, M.S. Hall, A.F. Carley, P. Landon,; B.E. Solsona, C.J. Kiely, et al. // *J. Catal.*–2006–V. 242.–P. 71-81.
94. Camellone, M.F. Reaction mechanisms for the CO oxidation on Au/CeO₂ catalysts: activity of substitutional Au³⁺/Au⁺ cations and deactivation of supported Au⁺ adatoms/Fabris, S. M.F. Camellone // *J. Am. Chem. Soc.* 2009.–V. 131.–P. 10473-10483.
95. Skoda, M. Interaction of Au with CeO(111): a photoemission study / M. Skoda, M. Cabala, I. Matolinova, K.C. Prince, T. Skala, F. Sutara, K. Veltruska, V. Matolin // *J. Chem. Phys.*–2009.–V. 130.–P. 034703-1-7.
96. Guzman, J. Structure and reactivity of a Mononuclear Gold-Complex Catalyst Supported on Magnesium Oxide / B.C. Gates, J. Guzman // *Angew. Chem. Int. Ed.*–2003.–V. 42.–P. 690-693.
97. Bogdanchikova, N. Effect of redox treatments on activation and deactivation of gold nanospecies supported on mesoporous silica in CO oxidation / N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, I. Tuzovskaya, T.A. Zepeda, M.H. Farias, H. Tiznado, O. Martynyuk // *Fuel.*–2013.–V. 110.–P. 40-47.

98. Pestryakov, A.N. Active states of gold in small and big metal particles in CO and methanol selective oxidation / A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, N. Bogdanchikova, O.N. Temkin, E. Smolentseva // *Fuel*.–2013.–V. 110.–P. 48-53.
99. Weissermel, K. Industrial organic chemistry / K. Weissermel, H.-J. Arpe; in C.R. Lindley (Ed.) -3rd ed. -New York: VCH Publisher, 1997.
100. Mallat, T. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts / T.Mallat, A. Baiker // *Chem. Rev.*–2004.–V. 104.–P. 3037-3058.
101. Besson, M. Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts / M. Besson, P. Gallezot // *Catal. Today*.–2000.–V. 57.–P. 127-141.
102. Prati, L. Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols / L. Prati, M. Rossi // *J. Catal.*–1998.–V. 176.–P. 552-560.
103. Kustov, L.M. Catalytic properties of supported gold nanoparticles in organic syntheses / L.M. Kustov // *Russian Chemical Bulletin, Int. Ed.*–2013.–V. 62.–№ 4.–P. 869-877.
104. Fang, W. Hydrotalcite-supported gold catalyst for the oxidant-free dehydrogenation of benzyl alcohol: studies on support and gold size effects / W. Fang, J. Chen, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang // *Chemistry – A European Journal*.–2011.–V. 17.– P. 1247-1256.
105. Meenakshisundaram, S. Oxidation of alcohols using supported gold and gold–palladium nanoparticles / S. Meenakshisundaram, E. Nowicka, P.J. Miedziak, G.L. Brett, R.L. Jenkins, N. Dimitratos, S.H. Taylor, D.W. Knight, D. Bethell, G.J. Hutchings // *Faraday Discussions*.–2010.–V. 145.–P. 341-356.
106. Bianchi, C. Selective liquid phase oxidation using gold catalysts, / C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi // *Topics in Catalysis*.–2000.–V. 13.–P. 231-236.
107. Prati, L. Chemoselective catalytic oxidation of polyols with dioxygen on gold supported catalysts / L. Prati, M. Rossi // *Studies in Surface Science and Catalysis*.–1997.–V. 110.–P. 509-515.
108. Hutchings, G.J. Nanocrystalline gold and gold palladium alloy catalysts for chemical synthesis / G.J. Hutchings // *Chem. Commun.*–2008.–P.1148-1164.
109. Corma, A. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions / A. Corma, H. Garcia // *Chem. Soc. Rev.*–2006.–V. 37.–P.2096-2126.
110. Hu, J. Aerobic oxidation of alcohols catalyzed by gold nano-particles confined in the walls of mesoporous silica / J.Hu, L. Chen, K. Zhu, A. Suchopar, R. Richards // *Catal. Today*.–2007.–V. 122.–P. 277-283.
111. Wang, L.C. MnO₂ nanorod supported gold nanoparticles with enhanced activity for solvent-free aerobic alcohol oxidation / L.C. Wang, Y.M. Liu, M. Chen, Y. Cao, H.Y. He, K.N. Fan // *J. Phys. Chem. C*.–2008.–V. 112.–P. 6981-6987.

112. Su, F.Z. Aerobic oxidation of alcohols catalyzed by gold nanoparticles supported on gallia polymorphs / F.Z. Su, M. Chen, L.C. Wang, X.S. Huang, Y.M. Liu, Y. Cao, H.Y. He, K.N. Fan // *Catal. Commun.*–2008.–V. 9.–P. 1027-1032.
113. Su, F.Z. Ga–Al mixed-oxide-supported gold nanoparticles with enhanced activity for aerobic alcohol oxidation / F.Z. Su, Y.M. Liu, L.C. Wang, Y. Cao, H.Y. He, K.N. Fan // *Angew. Chem. Int. Ed.*–2008.–V. 47.–P. 334-337.
114. Han, J. Reactive template method to synthesize gold nanoparticles with controllable size and morphology supported on shells of polymer hollow microspheres and their application for aerobic alcohol oxidation in water / J. Han, Y. Liu, R. Guo // *Adv. Funct. Mater.*–2009.–V. 19.–P. 1112-1117.
115. Liu, M.Y. Preparation of ~1 nm gold clusters confined within mesoporous silica and microwave-assisted catalytic application for alcohol oxidation / M.Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita and T. Tsukuda // *J. Phys. Chem. C.* 2009.–V. 113.–P. 13457–13461.
116. Choudhary, V.R. Oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-Butyl Hydroperoxide over nanogold supported on TiO₂ and other transition and rare-earth metal oxides / V.R. Choudhary, D.K. Dumbre, S.K. Bhargava // *Ind. Eng. Chem. Res.*–2009.–V. 48.–P. 9471–9478.
117. Wang, J. Aerobic oxidation of alcohols on Au nanocatalyst: Insight to the roles of the Ni-Al layered double hydroxides support / J. Wang X. Lang, B. Zhaorigetu, M. Jia, J. Wang, X. Guo, J. Zhao. // *ChemCatChem.*–2014.–V. 6.–P. 1737-1747
118. Zhao, J. Highly active gold catalysts loaded on NiAl-oxide derived from layered double hydroxide for aerobic alcohol oxidation / J. Zhao, G. Yu, K. Xin, L. Li, T. Fu, Y. Cui, H. Liu, N. Xue, L. Peng, W. Ding // *Appl. Catal. A: Gen.*–2014.–V. 482.–P. 294-299.
119. Wei, H. Gold nanoparticles supported on metal oxides as catalysts for the direct oxidative esterification of alcohols under mild conditions / H. Wei, J. Li, J. Yu, J. Zheng, H. Su, X. Wang. // *Inorganica Chimica Acta.*–2015.–V. 427.–P. 33-40.
120. Yu, X. Reduced graphene oxide supported Au nanoparticles as an efficient catalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohol / X. Yu, Y. Huo, J. Yang, S. Chang, Y. Ma, W. Huang. // *Appl. Surf. Sci.*–2013.–V. 280.–P. 450-455.
121. Asao N. Aerobic oxidation of alcohols in the liquid phase with nanoporous gold catalysts / N. Hatakeyama, T. Minato, E. Ito, M. Hara, Y. Kim, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inouei // *Chem. Commun.*–2012.–V. 48.–P. 4540-4542.

122. Milone C. Gold catalysts for the liquid phase oxidation of o-hydroxybenzyl alcohol / C. Milone, R. Ingoglia, G. Neri, A. Pistone, S. Galvagno // *Appl. Catal. A: Gen.*–2001.–V. 211.–P. 251-257.
123. Christensen, C. Formation of acetic acid by aqueous-phase oxidation of ethanol with air in the presence of a heterogeneous gold catalyst / C. Christensen, B. Jørgensen, J. Rass-Hansen, K. Egeblad, R. Madsen, S. Klitgaard, S. Hansen, M. Hansen, H. Andersen, A. Riisager // *Angew. Chem. Int. Ed.*–2006.–V. 45.–P. 4648-4651.
124. Jørgensen, B. Aerobic oxidation of aqueous ethanol using heterogeneous gold catalysts: Efficient routes to acetic acid and ethyl acetate / B. Jørgensen, S. Christiansen, M. Thomsen, C. Christensen // *J. Catal.*–2007.–V. 251.–P. 332-337.
125. Milone, C. Activity of gold catalysts in the liquid-phase oxidation of o-hydroxybenzylalcohol / C. Milone, R. Ingoglia, A. Pistone, G. Neri, S. Galvagno // *Catal. Lett.*–2003.–V. 87.–№. 3-4.–P. 201-209.
126. Choudhary, V. A green process for chlorine-free benzaldehyde from the solvent-free oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen over a supported nano-size gold catalyst / A. Dhar, P. Jana, R. Jha, B. Uphade // *Green Chem.*–2005.–V. 7.–P. 768-770.
127. Choudhary, V. Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol by molecular oxygen over uranium oxide supported nano-gold catalyst for the production of chlorine free benzaldehyde / V. Choudhary, R. Jha, P. Jana // *Green Chem.*–2007.–V. 9.–P. 267-272.
128. Choudhary, V. Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over U₃O₈-supported nano-gold catalysts / V. Choudhary, Dumbre, D. // *Appl. Catal. A: Gen.*–2010.–V. 375. – P. 252-257.
129. Ishida, T. Deposition of gold clusters on porous coordination polymers by solid grinding and their catalytic activity in aerobic oxidation of alcohols / M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta // *Chem. Eur. J.*–2008.–V.14.–P. 8456-8460.
130. Costa, V. Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions / V. Costa, M. Estrada, Yu. Demidova, I. Prosvirin, V. Kriventsov, R. Cotta, S. Fuentes, A. Simakov, E. Gusevskaya // *J. Catal.*–2012.–V. 292.–P. 148-156.
131. Zhan, G. Liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with novel uncalcined bioreduction Au catalysts: High activity and durability / G. Zhan, J. Huang, M. Du, D. Sun, I. Abdul-Rauf, W. Lin, Y. Hong, Q. Li // *Chem. Engin. J.*–2012.–V. 187.–P. 232-238.

132. Zhao, G. An excellent Au/meso-c-Al₂O₃ catalyst for the aerobic selective oxidation of alcohols / G. Zhao, M. Ling, H. Hu, M. Deng, Q. Xue, Y. Lu // *Green Chem.*—2011.—V. 13.—P. 3088-3092.
133. Parreira, L. Nanocrystalline gold supported on Fe-, Ti- and Ce-modified hexagonal mesoporous silica as a catalyst for the aerobic oxidative esterification of benzyl alcohol / L. Parreira, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, T. Zepeda, I. Tuzovskaya, M.H. Farías, E. Gusevskaya // *Appl. Catal. A: General.*—2011.—V. 397.—P.145-152.
134. Zepeda, T.A. Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels on novel bifunctional CoMo/HMS catalysts modified with Ti / T.A. Zepeda, Pawelec B., Fierro J.L.G., Halachev T. // *Appl. Catal. B.*—2007.—V. 71.—P. 223-236.
135. Hernandez, J.A. CO oxidation on Au nanoparticles supported on wormhole HMS material: Effect of support modification with CeO₂ / J.A. Hernandez, S. Gómez, B. Pawelec, T.A. Zepeda // *Appl. Catal. B.*—2009.—V. 89.—P. 128-136.
136. Castano P. Enhancement of biphenyl hydrogenation over gold catalysts supported on Fe-, Ce- and Ti-modified mesoporous silica (HMS) / P. Castano, T.A. Zepeda, B. Pawelec, M. Makkee, J.L.G. Fierro // *J. Catal.*—2009.—V. 267.—P. 30-39.
137. Haruta M. Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles / M. Haruta // *Faraday Discuss.*—2011.—V. 152.—P.11-32.
138. Liu, H. Metal-organic framework supported gold nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of alcohols / H. Liu, Y. Liu, Y. Li, Z. Tang, H. Jiang // *J. Phys. Chem. C.*—2010.—V.114.—P. 13362-13369.
139. Wang, D. In situ formation of Au–Pd bimetallic active sites promoting the physically mixed monometallic catalysts in the liquid-phase oxidation of alcohol / D Wang, A. Villa, P. Spontoni, D. Su, L. Prati // *Chem. Eur. J.*—2010.—V.16.—P. 10007-10013.
140. Sankar, M. Controlling the duality of the mechanism in liquid-phase oxidation of benzyl alcohol catalysed by supported Au–Pd nanoparticles / M. Sankar, E. Nowicka, R. Tiruvalam, Q. He, S. Taylor, C. Kiely, D. Bethell, D. Knight, G. Hutchings // *Chem. Eur. J.*—2011.—V.17.—P. 6524-6532.
141. Lee, A. In situ studies of titania-supported Au shell–Pd core nanoparticles for the selective aerobic oxidation of crotyl alcohol / A. Lee, C. Ellis, K. Wilson, N. Hondow // *Catal. Today.*—2010.—V. 157.—P.243-249.
142. Tembe, S. Acetic acid production by selective oxidation of ethanol using Au catalysts supported on various metal oxide / S. Tembe, G. Patrick, M. Scurrrell// *Gold Bulletin.*—2009.—V. 42.—N. 4.—P. 321-327.

143. Haider, P. Gold supported on Cu–Mg–Al and Cu–Ce mixed oxides: An in situ XANES study on the state of Au during aerobic alcohol oxidation / P. Haider, J. Grunwaldt, Seidel, A. Baiker // *J.Catal.*–2007.–V. 250.–P.313–323.
144. Haider, P. Gold supported on Cu–Mg–Al-mixed oxides: Strong enhancement of activity in aerobic alcohol oxidation by concerted effect of copper and magnesium / P. Haider, A. Baiker // *J. Catal.*–2007.–V. 248.–P. 175-187.
145. Behr, A. Catalytic processes for the technical use of natural fats and oils/A. Behr, A. Westfechtel, J. Perez Gomes // *Chem. Eng. Technol.*–2008.–V. 31.–P. 700-714.
146. Johansson, A. By-product recovery and valorisation in the kraft industry: A review of current trends in the recovery and use of turpentine and tall oil derivatives / A. Johansson // *Biomass*–1982.–V. 2.–P. 103-113.
147. Marques, G. Lipophilic extractives from several nonwoody lignocellulosic crops (flax, hemp, sisal, abaca) and their fate during alkaline pulping and TCF/ECF bleaching / G. Marques, J.C. del Rio, A. Gutierrez // *Bioresour. Technol.*–2010.–V. 101.–P. 260-267.
148. Пат. 20037036 (A1) US IPC: A61K7/00 Cosmetic and dermatological preparations in the form of o/w-emulsions containing sterols and/or C12-C40 fatty acids J. Nielsen, T. Raschke, H. Riedel: заявитель и патентообладатель–J. Nielsen, T. Raschke, H. Riedel–№ US 10/485,263; Заявл. 06.08.2002; Опубл. 17.02.2005.
149. Пат. 0327379 (A3) EP, IPC: A61K8/42, A61Q19/00, A61Q5/00, C07C103, 235/10, C07C235/38, C0C235/38, C07D207/40, C07D207/404, A61K7/00, C07C103/44, C07C103/54, C07C103/70, C07D207/404 Humectants. K. Coupland, P.J. Smith: заявитель и патентообладатель–[GB] Croda Int. PLC–№ EP19890301059; Заявл. 02.03.1989; Опубл. 09.01.1991.
150. Пат. 7041320 (B1) US IPC: A61K9/16 High drug loaded injectable microparticle compositions and methods of treating opioid drug dependence. E. Nuwayser: заявитель и патентообладатель–Biotek, Inc.–№ US 10/159,559; Заявл. 31.06.2002; Опубл. 09.05.2006.
151. Пат. 0101601 (A1) US IPC: A23B 004/00 Edible moisture barrier for food products J. Loh, M. Almendarez, T. Hanse, L. Herbst, A. Gaonkar: заявитель и патентообладатель–Kraft Foods Holding, Inc.–№ US 10/304,446; Заявл. 26.11.2002; Опубл 27.05.2004.
152. Martin Alonso, D. Catalytic conversion of biomass to biofuels / D. Martin Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic // *Green Chem.* 12.–2010.–P. 1493-1513.
153. Пат. 4154762 (A) US IPC: C07C45/16 Oxidative dehydrogenation of alcohols to aldehydes and ketones. I.-H. Huang, L.M. Polinski, K.K. Rao: заявитель и

- патентообладатель—Givaudan Corporation—№ US 1975570139; Заявл. 21.04.1975; Оpubл. 15.05.1979.
154. Samuels, L. Sealing plant surfaces: cuticular wax formation by epidermal cells. / L. Samuels, L. Kunst, R. Jetter // *Ann. Rev. Plant Biol.*—2008.—59—P. 683-707.
155. Bell, G.H. Solubilities of normal aliphatic acids, alcohols and alkanes in water / G.H. Bell // *Chem. Phys. Lipids.*—1973.—V. 10.—P. 1-10.
156. Пат. 4976893 (A) US IPC: C07C 51/235, C07C 53/126, C07C 53/136, C07C 59/70 Process for preparing carboxylic acids. E.I. Leupold: заявитель и патентообладатель—Hoechst Aktiengesellschaft—№ US 07/875,638; Заявл. 18.06.1986; Оpubл. 11.12.1990.
157. Dijkman, A.I. Efficient ruthenium—TEMPO-catalysed aerobic oxidation of aliphatic alcohols into aldehydes and ketones / A.I. Dijkman, W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Chem. Commun.*—1999.—P. 1591-1592.
158. Ji, H. Highly efficient oxidation of alcohols to carbonyl compounds in the presence of molecular oxygen using a novel heterogeneous ruthenium catalyst / H. Ji, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda // *Tetrahedron Lett.*—2002.—V. 43.—P. 7179-7183.
159. Pagliaro, M. New recyclable catalysts for aerobic alcohols oxidation: Solgelormosils doped with TPAP / M. Pagliaro, R. Ciriminna // *Tetrahedron Lett.*—2001.—V. 42.—P. 4511-4514.
160. Jenzer, G. Palladium-catalyzed oxidation of octyl alcohols in “Supercritical” Carbon dioxide / G. Jenzer, M.S. Schneider, R. Wandeler, T. Mallat, A. Baiker // *J. Catal.*—2001.—V. 199.—P. 141–148.
161. Johnston, E.V. Highly dispersed palladium nanoparticles on mesocellular foam: An efficient and recyclable heterogeneous catalyst for alcohol oxidation / E.V. Johnston, O. Verho, M.D. Karkas, M. Shakeri, C.-W. Tai, P. Palmgren, K. Eriksson, S. Oscarsson, J.-E. Backvall // *Chem. Eur. J.*—2012.—V. 18 P. 12202-12206.
162. Ishida, T. Base-free direct oxidation of 1-octanol to octanoic acid and its octyl ester over supported gold catalysts / T. Ishida, Y. Ogihara, H. Ohashi, T. Akita, T. Honma, H. Oji, M. Haruta / *ChemSusChem.*—2012.—V. 5.—P. 2243-2248.
163. Sneed, R.P. Base-free direct oxidation of 1-octanol to octanoic acid and its octyl ester over supported gold catalyst / R.P. Sneed, A.R.B. Turner // *J. Am. Chem. Soc.*—1955.—V. 77.—P. 190-191.
164. Anderson, R. Selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds and carboxylic acids with platinum group metal catalysts / R. Anderson, K. Griffin, P. Johnston, P.L. Alsters // *Adv. Synth. Catal.*—2003.—V. 45.—P. 517-523.

165. Dimitratos, N. Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols // A. Villa, D. Wang, F. Porta, D.S. Su, L. Prati // *J. Catal.*–2002–V. 44.–P. 113-121.
166. Uozomi, Y. Development of an amphiphilic resin-dispersion of nanopalladium and nanoplatinum catalysts: Design, preparation, and their use in green organic transformations / Y. Uozomi, Y.M.A. Yamada // *Chem. Rec.* 9.–2009.–P. 51-65.
167. Prati, L. Ru modified Au catalysts for the selective oxidation of aliphatic alcohols / L. Prati, F. Porta, D. Wang, A. Villa // *Catal. Sci. Technol.*–2011.–P. 1624-1629.
168. Villa, A. Au–Pd/AC as catalysts for alcohol oxidation: Effect of reaction parameters on catalytic activity and selectivity / A. Villa, N. Janjic, P. Spontoni, D. Wang, D.S. Su, L. Prati // *Appl. Catal. A: Gen.*–2009.–V. 364.–P. 221-228.
169. Enache, D.I. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using supported gold catalysts / D.I. Enache, D.W. Knight, G.J. Hutchings // *Catal. Lett.*–2005.–V. 103.–P. 43-52.
170. Abad, A. Efficient chemoselective alcohol oxidation using oxygen as oxidant // A. Abad, C. Almela, A. Corma, H. Garsia // *Tetrahedron.*–2006.–V. 62.–P. 6666-6672.
171. Wang, L.-C. Solvent-free selective oxidation of alcohols by molecular oxygen over gold nanoparticles supported on β -MnO₂ nanorods / L.-C. Wang, L. He, Q. Liu, Y.M. Liu, M. Chen, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan // *Appl. Catal. A: Gen.*–2008.–V.344.–P. 150-157.
172. Shi, Y. Au–Pd nanoparticles on layered double hydroxide: Highly active catalyst for aerobic oxidation of alcohols in aqueous phase / Y. Shi, H. Yang, X. Zhao, T. Cao, J. Chen, W. Zhu, Y. Yu, Z. Hou // *Catal. Commun.* 18.–2012.–P. 142-146.
173. Enache, D.I. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts. / D.I. Enache, J.K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A.F. Carley, A.A. Herzing, M. Watanabe, C.J. Kiely, D.W. Knight, G.J. Hutchings // *Sci.*–2006.–V. 311–P. 362-365.
174. Iwahama, T.S. Aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by *n*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with Co(acac)₃ / T.S. Iwahama, Sakaguchi, Y. Nishiyama, Y. Ishii // *Tetrahedron Lett.*–1995.–V. 36.– P. 6923-6926.
175. Rajabi, F. Efficient aerobic oxidation of alcohols using a novel combination *N*-hydroxy phthalimide (NHPI) and a recyclable heterogeneous cobalt complex / F. Rajabi, B. Karimi // *J. Mol. Catal. A: Chem.*–2005.–V. 232.–P. 95-99.

176. Kumar, R.T. Strontium(II)-added CoAl_2O_4 nanocatalysts for the selective oxidation of alcohols / R.T. Kumar, N.C.S. Selvam, T. Adinaveen, L.J. Kennedy, J.J. Vidaya // *React. Kinet. Mech. Catal.*–2012.–V. 106.–P. 379-394.
177. Krohn, K. Transition-metal catalyzed oxidations. 7. Zirconium-catalyzed oxidation of primary and secondary alcohols with hydroperoxides / K. Krohn, I. Vinke, H. Adam // *J. Org. Chem.*–1996.–V. 61.–P. 1467-1472.
178. Ben-Daniel, R. Selective aerobic oxidation of alcohols with a combination of a polyoxometalate and nitroxyl radical as catalysts / R. Ben-Daniel, P. Alster, R. Neumann // *J. Org. Chem.* 66.–2001.–P. 8650-8653.
179. Prati, L. Oxidation of alcohols and sugars using Au/C catalysts: Part 1. Alcohols / L. Prati, F. Porta // *Appl. Catal. A: Gen.*–2005.–V. 291.–P. 199-203.
180. Matsumoto, T. Recent advances in immobilized metal catalysts for environmentally benign oxidation of alcohols / T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang, S. Kobayashi // *Chem. Asian J.*–2008.–V. 3.–P. 196-214.
181. Parmeggiani, C. Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols / C. Parmeggiani, F. Cardona // *Green Chem.*–2012.–V.14.–P. 547-564.
182. Dimitratos, N. Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles / N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, G.J. Hutchings // *Chem. Sci.*–2012.–V. 3.–P. 20-44.
183. Li, W. Silica-supported Au-Cu alloy nanoparticles as an efficient catalyst for selective oxidation of alcohols / W. Li, A. Wang, X. Liu, T. Zhang // *Appl. Catal. A: Gen.*–2012.–V. 433-434.–P. 146-151.
184. Villa, A. Au on nanosized NiO: A cooperative effect between Au and nanosized NiO in the base-free alcohol oxidation / C.E. Chan-Thaw, G.M. Veith, K.L. More, D. Ferri, L. Prati // *ChemCatChem.*–2011.–V. 3.–P. 1612-1618.
185. Cortés Corberán, V. 1-octanol selective oxidation over supported gold catalysts: influence of the support nature, metal load and reaction conditions / V. Cortés Corberán, A. Gómez-Avilés, S. Martínez-González, S. Ivanova, M.I. Dominguez, R. Fernandez-Lafuente // *Abstracts of Oral Presentations 7th World Congress on Oxidation Catalysis (7WCOC), St. Louis (USA) –June 2013.*–P. 93.
186. Martinez-Gonzalez, S.A. Selective oxidation of 1-octanol over gold supported on mesoporous metal-modified HMS: The effect of the support / S.A. Martinez-Gonzalez, Gomez-Aviles, O. Martynyuk, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, V. Cortes Corberan // *Catal. Today.*–2014.–V. 227.–P. 65-70.
187. Van Santen, R. The mechanism of ethylene epoxidation / R. Van Santen, H. Kuipers // *Adv. Catal.*–1987.–V. 35.–P. 265-321.

188. Dai, W.L. AgSiO₂-Al₂O₃ composite as highly active catalyst for the formation of formaldehyde from the partial oxidation of methanol / W.L. Dai, Y. Cao, L.P. Ren, X.L. Yang, J.H. Xu, H.X. Li, H.Y. He, K.N. Fan // *J. Catal.*—2004.—V. 228—P. 80-91.
189. Lee, J.H. Improved NO_x reduction over the staged Ag/Al₂O₃ catalyst system / S.J. Schmieg, S.H. Oh. // *Appl. Catal. A: Gen.*—2008.—V. 342.—P. 78-86.
190. Zhang, L. The role of silver species on Ag/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen / L. Zhang, C.B. Zhang, H. He. // *J. Catal.*—2009.—V. 261—P. 101-109.
191. Yamamoto, R. Promoted partial oxidation activity of supported Ag catalysts in the gas-phase catalytic oxidation of benzyl alcohol / R. Yamamoto, Y. Sawayama, H. Shibahara, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, S. Tsuruya // *J. Catal.*—2005.—V. 234.—P. 308-317.
192. Nagy, A.J. The role of subsurface oxygen in the silver-catalyzed, oxidative coupling of methane / G. Mestl, R. Schlogl // *J. Catal.*—1999.—V. 188.—P. 58-68.
193. Purcar, V. Efficient preparation of silver nanoparticles supported on hybrid films and their activity in the oxidation of styrene under microwave irradiation / V. Purcar, D. Donescu, C. Petcu, R. Luque, D.J. Macquarrie // *Appl. Catal. A: Gen.*—2009.—V. 363.—P. 122-128.
194. Magaev, O. Active surface formation and catalytic activity of phosphorous-promoted electrolytic silver in the selective oxidation of ethylene glycol to glyoxal / A. Knyazev, O. Vodyankina, N. Dorofeeva, A. Salanov, A. Boronin // *Appl. Catal. A: Gen.*—2008.—V. 344.—P. 142-149.
195. Xu, R. Surface structure effects in nanocrystal MnO₂ and Ag/MnO₂ catalytic oxidation of CO / R. Xu, X. Wang, D. Wang, K. Zhou, Y. Li // *J. Catal.*—2006.—V. 237.—P. 426-430.
196. Wang, A.Q. A novel efficient Au-Ag alloy catalyst system: preparation, activity, and characterization / A.Q. Wang, J.H. Liu, S. Lin, T.S. Lin, C.-Y. Mou // *J. Catal.*—2005.—V. 233.—P. 186-197.
197. Wang, A. Au-Ag alloy nanoparticle as catalyst for CO oxidation: Effect of Si/Al ratio of mesoporous support / A. Wang, Y.-P. Hsieh, Y.-F. Chen, C.-Y. Mou // *J. Catal.*—2006.—V. 237.—P. 197-206.
198. Wei, X. Bimetallic Au-Pd alloy catalysts for N₂O decomposition: effects of surface structures on catalytic activity // X. Wei, X.F. Yang, A.-Q. Wang, L. Li, X.Y. Liu, T. Zhang, C.Y. Mou, J. Li // *J. Phys. Chem. C.*—2012.—V. 116.—P. 6222-6232.

199. Liu, H. Highly active mesostructured silica hosted silver catalysts for CO oxidation using the one-pot synthesis approach / H. Liu, D. Ma, R.A. Blackley, W. Zhou, X. Bao, *Chem. Commun.*–2008.–P. 2677-2679.
200. Verykios, X.E. Oxidation of ethylene over silver: adsorption, kinetics, catalyst / X.E. Verykios, F.P. Stein, R.W. Coughlin / *Catal. Rev. Sci. Eng.*–1980.–V. 22.–P. 197-234.
201. Grunert, W. Structural properties of Ag/TiO₂ catalysts for acrolein hydrogenation / W. Grunert, A. Bruckner, H. Hofmeister, P. Claus / *J. Phys. Chem. B.*–2004.–V. 108.–P. 5709-5717.
202. Claus, P. Electron microscopy and catalytic study of silver catalysts: structure sensitivity of the hydrogenation of crotonaldehyde / P. Claus, H. Hofmeister // *J. Phys. Chem. B.*–1999.–V. 103.–P. 2766-2775.
203. Bron, M.D. Silver as acrolein hydrogenation catalyst: intricate effects of catalyst nature and reactant partial pressures / M.D. Bron, Teschner, A. Knop-Gericke, F.C. Jentoft, J. Krühnert, J. Hohmeyer, C. Volekmar, B. Steinhauer, P. Claus // *Phys. Chem. Chem. Phys.*–2007.–V. 9.–P. 3559-3569.
204. Steffan, M.A. Silica supported silver nanoparticles from a silver(I) carboxylate: Highly active catalyst for regioselective hydrogenation / Jakob, P. Claus, H. Lang // *Catal. Commun.*–2009.–V.10.–P. 437-441.
205. Chen, Y.C. Ag/SiO₂: a novel catalyst with high activity and selectivity for hydrogenation of chloronitrobenzenes / Y.C. Chen, Wang, H. Liu, J. Qiu, X. Bao // *Chem. Commun.*–2005.–P. 5298-5300.
206. Zhang, H. Size-dependent surface reactions of Ag nanoparticles supported on highly oriented Pyrolytic Graphite / H. Zhang, Q. Fu, Y. Yao, Z. Zhang, T. Ma, D. Tan, X. Bao // *Langmuir.*–2008.–V. 24. P. 10874-10878.
207. Kreich, M.P. Direct conversion of linoleic acid over silver catalysts in the presence of H₂: An unusual way towards conjugated linoleic acids / M.P. Kreich, P. Claus // *Angew. Chem. Int. Ed.*–2005.–V. 44. –P. 7800-7804.
208. Shimizu, K. Direct dehydrogenative amide synthesis from alcohols and amines catalyzed by γ -alumina supported silver cluster / K. Shimizu, K. Ohshima, A. Satsuma // *Chem. Eur. J.*–2009.–V. 15.–P. 9977-9980.
209. Mitsudome, T. Supported silver-nanoparticle-catalyzed highly efficient aqueous oxidation of phenylsilanes to silanols / T. Mitsudome, S. Arita, H. Mori, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda // *Angew. Chem.*–2008.–V. 120.–P. 8056-8058.

210. Mitsudome, T. Supported gold and silver nanoparticles for catalytic deoxygenation of epoxides into alkenes / T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda // *Angew. Chem.*–2010.–V. 122.–P. 5677-5680.
211. Beier, M.J. Selective liquid-phase oxidation of alcohols catalyzed by a silver-based catalyst promoted by the presence of ceria / M.J. Beier, T.W. Hansen, J.-D. Grunwaldt // *J. Catal.*–2009.–V. 266.–P. 320–330.
212. Fierro, G. Preparation, characterisation and catalytic activity of Cu-Zn-based manganites obtained from carbonate precursors / G. Fierro, S. Morpurgo, M.L. Jacono, M. Inversi I. Pettiti // *Appl. Catal. A.*–1998.–V. 166.–P. 407-417.
213. Haruta, M. Novel catalysis of gold deposited on metal oxides / M. Haruta // *Catal. Surv. Jpn.*–1997.–V. 1.–P. 61-73.
214. Hao, Z.P. Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline in TiO₂ aqueous suspensions: A kinetic treatment involving some primary events photoinduced on the particle surface / Z.P. Hao, L.D. An, H.L. Wang // *J. Mol. Catal (China)*.–1996.–V. 10–P. 235-245.
215. Grisel, R. Catalysis by gold nanoparticles / K.J. Weststrate, A. Gluhoi, B.E. Nieuwenhuys // *Gold Bull.*–2002.–V. 35.–P. 39-45.
216. Thompson, D. New advances in gold catalysis Part I / D. Thompson // *Gold Bull.*–1998.–V. 31.–P. 111-118.
217. Wang, D.H. Carbon monoxide low-temperature oxidation over nanosize gold catalyst / D.H. Wang, D.Y. Cheng, Z.P. Hao, C. Shi // *ProgrChem.*–2002–V. 14–P. 360-367.
218. Campelo, J.M. Sustainable preparation of supported metal nanoparticles and their applications in catalysis / J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero // *ChemSusChem.*–2009.–V. 2.–P. 18-45.
219. Shi, S.Z. The research of CO oxidation catalyst at home and abroad / S.Z. Shi // *Safety in Coal Mines.*–2002.–V. 33. –№ 4.–P. 36-38.
220. Yu, Q. Recent progress of Cu-based catalysts for catalytic elimination of CO / Q. Yu, F. Gao, L. Dong // *Chin. J. Catal.*–2012.–V. 33.–P. 1245-1256.
221. Afanasev, D.S. High activity in CO oxidation of Ag nanoparticles supported on fumed silica / D.S. Afanasev, O.A. Yakovina, N.I. Kuznetsova, A.S. Lisitsyn. // *Catal. Commun.*–2012.–V. 22.–P. 43-47.
222. Zhang, X. Low temperature CO oxidation over Ag/SBA-15 nanocomposites prepared via in-situ “pH-adjusting” method / X. Zhang, Z. Qu, X. Li, Q. Zhao, Y. Wang, X. Quan. // *Catal. Commun.* 2011.–V. 16.–P. 11-14.

223. Tu, C.H. A novel active catalyst Ag/SBA-15 for CO oxidation / C.H. Tu, Wang A.Q., M.Y. Zheng, Y. Meng, J.X. Shan, T. Zhang. // *Chin. J. Catal.*–2005.–V. 26.–P. 631-633.
224. Ahmadi, S. Synthesis of silver nanocatalyst by gel-casting using response surface methodology / S. Ahmadi, M. Manteghian, H. Kazemian, S. Rohani, J. Towfighi Darian. // *Powder Technology.*–2012.–V. 228.–P. 163-170.
225. Ye, Q. Nanosized Ag/ α -MnO₂ catalysts highly active for the low-temperature oxidation of carbon monoxide and benzene / Q. Ye, J. Zhao, F. Huo, J. Wang, S. Cheng, T. Kang, H. Dai. // *Catal. Today.*–2011.–V. 175.–P. 603-609.
226. Özacar, M. Influence of silver on the catalytic properties of the cryptomelane and Ag-hollandite types manganese oxides OMS-2 in the low-temperature CO oxidation / M. Özacar, A.S. Poyrazb, H.C. Genuino, C.-H. Kuo, Y. Meng et al. // *Appl. Catal. A: Gen.*–2013.–V. 462-463.–P. 64-74.
227. Zhao, Y. Enhanced CO oxidation over thermal treated Ag/Cu-BTC Y / Y. Zhao, C. Zhao, C.-J. Liu. // *Catal. Commun.*–2013.–V. 38.–P. 74-76.
228. Qu, Z. Restructuring and redispersion of silver on SiO₂ under oxidizing/reducing atmospheres and its activity toward CO oxidation / Z. Qu, // *J. Phys. Chem. B.*–2005.–V. 109.–P. 15842-15848.
229. Qu, Z. Formation of subsurface oxygen species and its high activity toward CO oxidation over silver catalysts / Cheng M., Huang W., Bao X. // *Z. Qu, J. Catal.*–2005.–V. 229.–P. 446-458.
230. Дорофеева, Н.В. Особенности десорбции кислорода с поверхности серебра, промотированного фосфатами/ Н.В. Дорофеева, А.С. Князев, Н.И. Радишевская, А.Н. Саланов, Л.П. Шиляева, Н.Н. Судакова, О.В. Водянкина // *Журнал физической химии.*–2007.–Т. 81.–№ 5.–С. 788-793.
231. Zhang, X. Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ catalysts / X. Zhang, Z. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma, J. Wu. // *Separation and Purification Technology.*–2010.–V. 72.–P. 395-400.
232. Zhang, X. Wang. High-temperature diffusion induced high activity of SBA-15 supported Ag particles for low temperature CO oxidation at room temperature / X. Zhang, Z. Qu, F. Yu, Y. Wang. // *J. Catal.*–2013.–V. 297.–P. 264-271.
233. Gac, W. The influence of the preparation methods and pretreatment conditions on the properties of Ag-MCM-41 catalysts / W. Gac, A. Derylo-Marczewska, S. Pasieczna-Patkowsk, N. Popivnyak, G. Zukocinski // *J. Mol. Catal. A.*–2007.–V. 268.–P. 15-23.

234. Bera, P. NO reduction, CO and hydrocarbon oxidation over combustion synthesized Ag/CeO₂ catalyst / P. Bera, K.C. Patil, M.S. Hegde // *Phys. Chem. Chem. Phys.*—2000.—V. 2.—P. 3715-3719.
235. Gac, W. The influence of silver on the structural, redox and catalytic properties of the cryptomelane-type manganese oxides in the low-temperature CO oxidation reaction / W. Gac // *Appl. Catal. B.*—2007.—V. 75.—P. 107-117.
236. Luo, M. Catalyst characterization and activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds / M. Luo, X. Yuan, X. Zheng // *Appl. Catal. A: General.*—1998.—V. 175.—P. 121-129.
237. Imamura, S. Oxidation of carbon monoxide catalysed by manganese silver composite oxides / S. Imamura, H. Sawada, K. Uemura, S. Ishida // *J. Catal.*—1988.—V. 109. P. 198-205.
238. Mamontov, G.V. Effect of transition metal oxide additives on the activity of an Ag/SiO₂ catalyst in carbon monoxide oxidation / G.V. Mamontov, V.V. Dutoy, V.I. Sobolev, O.V. Vodyankina // *Kinetics and Catalysis.*—2013.—V. 54.—№. 4.—P. 487-491.
239. Derekaya, F.B. Activity and selectivity of CO oxidation in H₂ rich stream over the Ag/Co/Ce mixed oxide catalysts / F.B. Derekaya, Ç. Guldur. // *Int. J. of Hydrogen Energy.*—2010.—V. 35.—P. 2247-2261.
240. Comsup, N. The influence of Si-modified TiO₂ on the activity of Ag/TiO₂ in CO oxidation / N. Comsup, J. Panpranot, P. Praserttham // *J. Ind. and Engin. Chem.*—2010.—V. 16.—P. 703-707.
241. Comsup, N. The effect of phosphorous precursor on the CO oxidation activity of P-modified TiO₂ supported Ag catalysts / N. Comsup, J. Panpranot, P. Praserttham // *Catal. Comm.*—2010.—V. 11.—P. 1238-1243.
242. Xia, G.G. Efficient stable catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation / G.G. Xia, Y.G. Yin, W.S. Willis, J.Y. Wang, S.L. Suib // *J. Catal.*—1999.—V. 185.—P. 91-105.
243. Inui, T. Oxygen spillover effects induced by Rh-modification on the low-temperature oxidation of CO over Cu-incorporated zeolite A studied by the forced oscillating reaction method / T. Inui, Y. Ono, Y. Takagi, J. Kim // *Appl. Catal. A: Gen.*—2000.—V. 202. —P. 215–222.
244. Олексенко, Л.П. Активность Ag-содержащих цеолитных катализаторов в реакции окисления / Л.П. Олексенко, В.К. Яцимирский, Ю. Чень, Л.В. Луценко. // *Укр. Хим. Жур.*—2008.—Т. 74.—№ 1.—С. 42-46.

245. Bi, Y.S. Catalytic CO oxidation over palladium supported NaZSM-5 catalysts / Y.S. Bi, G.X. Lu // *Appl. Catal. B: Environ.*–2003.–V. 41.–P. 279-286.
246. Weiliang, H. Low temperature CO oxidation over Pd–Ce catalysts supported on ZSM-5 zeolites / P. Zhang, Z. Tang, G. Lu. // *Process Safety and Environmental Protection* 2014.–V. 92.–P. 822–827.
247. Liotta, L.F. Liquid phase selective oxidation of benzyl alcohol over Pd–Ag catalysts supported on pumice / L.F. Liotta, A.M. Venezia, G. Deganello, A. Longo, A. Martorana, Z. Schay, L. Guzzi // *Catal. Today.*–2001.–V. 66.–P. 271-276.
248. Nagaraju, P. Selective oxidation of allylic alcohols catalyzed by silver exchanged molybdovanado phosphoric acid catalyst in the presence of molecular oxygen / P. Nagaraju, M. Balaraju, K.M. Reddy, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah // *Catal. Commun.*–2008.–V. 9.–P. 1389-1393.
249. Rakovsky, S. Selective oxidation of 2,3-butanediol in the aqueous medium in the presence of Ag and Cu containing catalyst / S. Rakovsky, S. Nikolova, L. Dimitrov, L. Minchev, J. Ilkova // *Oxidation commun.*–1995.–V. 18.–407-411.
250. Mitsudome, T. Oxidant-free alcohol dehydrogenation using a reusable hydrotalcite-supported silver nanoparticle catalyst / T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda // *Angew. Chem. Int. Ed.*–2008.–V. 47.–P. 138-141.
251. Adam, F. Silver modified porous silica from rice husk and its catalytic potential / F. Adam, A.E. Ahmed, S.L. Min // *J. Porous Mater.*–2008.–V. 15.–P. 433-444.
252. Sperber, H. Herstellung von formaldehyd aus methanol in der BASF / H. Sperber // *Chem. Ing. Tech.*–1969.–V. 41.–P. 962-966.
253. Nishiguchi, T. Oxidation of alcohols by metallic nitrates supported on silica gel / T. Nishiguchi, F. Asano // *J. Org. Chem.*–1989.–V. 54.–1531-1535.
254. Fetizon, M. Mechanism of alcohol oxidation using silver carbonate on celite / M. Fetizon, M. Golfier // *Acad. Sci. Ser. C.*–1968.–V. 267.–P. 900-903.
255. Kakis, F.J. Mechanistic studies regarding the oxidation of alcohols by silver carbonate on celite / F.J. Kakis, M. Fetizon, N. Douchkin, M. Golfier, P. Mourgues, T. Prange // *J. Org. Chem.*–1974.–V.39.–P. 523-533.
256. Matthias, J. Selective liquid-phase oxidation of alcohols catalyzed by a silver-based catalyst promoted by the presence of ceria / J. Matthias Beier, Thomas W. Hansen, Jan-Dierk Grunwaldt // *J. Catal.*–2009.–V. 266.–P. 320-330.

257. Zahed, B. A comparative study of silver-graphene oxide nanocomposites as arecyclable catalyst for the aerobic oxidation of benzyl alcohol: support effect / B. Zahed, H. Hosseini-Monfared // *Appl. Surf. Sc.*–2015.–328.–P. 536-547.
258. Yadav, G.D. Selective liquid phase oxidation of secondary alcohols into ketones by tert-butyl hydroperoxide on nano-fibrous Ag-OMS-2 catalyst / G.D. Yadav, A.R. Yadav // *J. Mol. Catal. A: Chem. B.*–2013.–V. 380.–P. 70-77.
259. Wang, J. Silver nitrate-catalyzed selective air oxidation of benzylic and allylic alcohols to corresponding aldehydes or ketones / J. Wang, Y. Li, Y. Peng, G. // *J. Chin. Chem. Soc.*–2014.–V. 61.–P. 517-520.
260. Adil, S.F. Nano silver-doped manganese oxide as catalyst for oxidation of benzyl alcohol and its derivatives: Synthesis, characterisation, thermal study and evaluation of catalytic properties / S.F. Adil, M.E. Assal, M. Khan, A. Al-Warthan, M.R.H. Siddiqui // *Oxidation Communications*–2013.–V. 36.– №. 3.–P. 778-791.
261. Shimizu, K. Oxidant-free dehydrogenation of alcohols heterogeneously catalyzed by cooperation of silver clusters and acid–base sites on alumina / K. Shimizu, K. Sugino, K. Sawabe, A. Satsuma. // *Chem. Eur. J.*–2009.–V. 15.–P. 2341-2351.
262. Zanella, R. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂ / R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis // *J. Phys. Chem. B.*–2002.–B 106.–P. 7634-7642.
263. Zanella, R. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea / R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis // *Appl. Catal. A.*–2005.–V. 291.–P. 62-72.
264. Zanella, R. New preparation method of gold nanoparticles on SiO₂ / R.Zanella, C. Louis // *Catal. Today*–2005.–V. 107–08.–P. 768-777.
265. Skibbsted, L.H. Studies of gold complexes. I. Robustness, stability and acid dissociation of the tetramminegold (III) ion / L.H. Skibbsted, J. Bjerrum // *ActaChemica Scandinavica A.*–1974.–V. 28.–N. 1.–P. 740-746.
266. Vosmerikov, A.V. Effect of mechanical treatment on the catalytic properties of zeolite catalysts for aromatization of lower alkanes / A.V. Vosmerikov, V.I. Erofeev // *Rus. J. Phys. Chem. A.*–1995.–V. 69. №. 5.–P. 787-790.
267. Kolobova, E.N. Formation of silver active states in Ag/ZSM-5 catalysts for CO oxidation / E.N. Kolobova, A.N. Pestryakov, A.V. Shemeryankina, Y.S. Kotolevich, O.A. Martynyuk, H.J. TiznadoVazquez, N. Bogdanchikova // *Fuel.*–2014–№. 138.–P. 65-71.

268. Shukla, D.B. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy / D.B. Shukla, V.P. Pandya, D.B. Shukla // *J. Chem. Tech. Biotechnol.*–1989.–V. 44.–P. 147-154.
269. Gunnarsson, F. Improved low-temperature activity of silver–alumina for lean NO_x reduction – Effects of Ag loading and low-level Pt doping / F. Gunnarsson, H. Kannisto, M. Skoglundh, H. Härelind // *Appl. Catal. B: Environ.*–2014.–V. 152–153.–P. 218-225.
270. Furusawa, T. Selective reduction of NO to N₂ in the presence of oxygen over supported silver catalysts / K. Seshan, J. A. Lercher, L. Lefferts, K. Aika // *Appl. Catal. B: Environ.*–2002.–V. 37.–P. 205-216.
271. Herzing, A.A. Identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for CO oxidation. / C.J. Kiely, A.F. Carley, P. Landon, G.J. Hutchings // *Sci.*–2008.–V. 321.–P. 1331-1335.
272. Pestryakov, A.N. Study of supported silver states by the method of electron-spectroscopy of diffuse-reflectance / A.N. Pestryakov, A.A. Davydov, A.N. Pestryakov // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*–1995.–V. 74.–P. 195-199.
273. Pestryakov, A. Study of active electronic states of silver catalysts for methanol selective oxidation / A. Pestryakov, A. Davydov // *Appl. Catal. A: General.*–1994.–V. 120.–№1.–P. 7-15.
274. Bechoux, K. Infrared evidence of room temperature dissociative adsorption of carbon monoxide over Ag/Al₂O₃ / K. Bechoux, O. Marie, M. Daturi, G. Delahay, C. Petitto, S. Rousseau, G. Blanchard // *Catal Today.*–2012.–V. 197.–P. 155-161.
275. Qiu, Zh-Zh. Adsorption of carbon monoxide on Ag(I)-ZSM-5 zeolite: An ab initio density functional theory study / Zh-Zh. Qiu, Y-X. Yu, J-G Mi // *Appl. Surf. Sci.*–2012.–V. 258.–P. 9629-9635.
276. Wichterlová, B. An in situ UV–vis and FTIR spectroscopy study of the effect of H₂ and CO during the selective catalytic reduction of nitrogen oxides over a silver alumina catalyst / B. Wichterlová, P. Sazama, J.P Breen, R. Burch, C.J. Hill, L. Čapek, Z. Sobalík // *J. Catal.*–2005.–V. 235.–P. 195-200.
277. Hadjiivanov, K.I. IR study of CO and NO_x sorption on Ag-ZSM-5 / K.I. Hadjiivanov // *Microporous and Mesoporous Materials.*–1998.–V. 24.–P. 41-49.
278. Hadjiivanov, K.I. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule / K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov // *Advance in Catal.*–2002.–V. 47.–P. 307-511.

279. Hadjiivanov, K. Low-temperature CO adsorption on Ag^+/SiO_2 and Ag-ZSM-5: An FTIR study / K. Hadjiivanov, H. Knözinger // *J. Phys. Chem. B.*–1998.–V. 102–№52.–P. 10936-10940.
280. Jiang, S. Infrared spectra and stability of CO and H_2O sorption over Ag-exchanged ZSM-5 zeolite: DFT study/ S. Jiang, S. Huang, W. Tu, J. Zhu // *Appl. Surf. Sci.*–2009.–V. 255, №11.–P. 5764-5769.
281. Shen, J. Gas-phase selective oxidation of alcohols: In situ electrolytic nanosilver/zeolite film/copper grid catalyst / J. Shen, W. Shan, Y. Zhang, J. Du, H. Xu, K. Fan, W. Shen, Y. Tang // *J. Catal.*–2006.–V. 237.–№1.–P. 94-101.
282. Mason, M.G. Electronic structure of supported small metal clusters / M.G. Mason // *Phys. Rev. B.*–1983–V. 27.–P. 748-762.
283. Sandoval, A. Bimetallic Au–Ag/ TiO_2 catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation / A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella // *J. Catal.*–2011.–V. 281.–P. 40-49.
284. Pestryakov, A. Formation of gold nanoparticles in zeolites / A. Pestryakov, I. Tuzovskaya, E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, F. Jentoft, A. Knop-Gericke // *Int. J. Modern Phys. B.*–2005–V. 19–P. 2321-2326.
285. Pestryakov, A. Catalytically active gold clusters and nanoparticles for CO oxidation / A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, A. Simakov, I. Tuzovskaya, F. Jentoft, M. Farias, A. Díaz // *Surf. Sci.*–2007–V. 601/18–P. 3792-3795.
286. Smolentseva, E. Catalytic activity of gold nanoparticles incorporated into modified zeolites / E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, A. Pestryakov, M. Avalos, M.H. Farias, A. Tompos, V. Gurin // *J. Nanosci. and Nanotech.*–2007.–V. 7.–P. 1882-1886.
287. Jin, L. Ag/ SiO_2 catalysts prepared via γ -ray irradiation and their catalytic activities in CO oxidation / L. Jin, K. Qian, Z. Jiang, W. Huang // *J. Mol. Catal. A: Chem.*–2007.–V. 274–P. 95-100.
288. Qu, Z. Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/ CeO_2 catalysts for CO oxidation / Z. Qu, F. Yu, X. Zhang, Y. Wang, J. Gao // *Chem. Engin. J.*–2013.–V. 229.–P. 522-532.
289. Qu, Z.P. Effect of CeO_2 on the silver species and its catalytic activity for CO oxidation / X.D. Zhang, D. Chen, XY. Li, M. Wen, Y. Wang, D. Ma, JJ. Wu // *Chem J. Chin. Univ.*–2011–V. 32.–P. 1605-1609.
290. Vilchis-Nestor, A.R. Alternative bio-reduction synthesis method for the preparation of Au(Ag-Au)/ SiO_2 – Al_2O_3 catalysts: Oxidation and hydrogenation of CO. / A.R. Vilchis-

- Nestor, M. Avalos-Borja, S.A. Gómez, J.A Hernández, A. Olivas, T.A. Zepeda // *Appl. Catal. B.*–2009.–V. 90.–P. 64-73.
291. Xiaodong, Z. Progress in carbon monoxide oxidation over nanosized Ag catalysts / Z. Xiaodong, Q. Zhenping, Y. Fangli, W. Yi. // *Chin. J. Catal.*–2013.–V. 34.–P. 1277-1290.
292. Gulari, E. CO oxidation by silver cobalt composite oxide / E. Gulari, Ç. Güldür, S. Srivannavit, S. Osuwan // *Appl. Catal. A.*–1999.–V. 182.–P. 147–163.
293. Dai, Y.M. Highly dispersed Ag nanoparticles on modified carbon nanotubes for low-temperature CO oxidation / Y.M. Dai, T.C. Pan, W.J. Liu, J.M. Jehng // *Appl. Catal. B.*–2011.–V. 103.–P. 221-225.
294. Chang, S. Shape-dependent interplay between oxygen vacancies and Ag–CeO₂ interaction in Ag/CeO₂ catalysts and their influence on the catalytic activity / S. Chang, M. Li, Q. Hua, L. Zhang, Y. Ma, B. Ye, W. Huang // *J. Catal.* 2012–V. 293.–P. 195-204.
295. Zhang, X. Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ catalysts / X. Zhang, Z. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma, J. Wu // *Separation and Purification Technology.*–2010.–V. 72.–P. 395-400.
296. Simakov, A. On the nature of active gold species in zeolites in CO oxidation / I. Tuzovskaya, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, V. Gurin, M. Avalos, M.H. Farías // *Appl. Catal. A.*–2007.–V. 331C.–P. 121-128.
297. Smolentseva, E. Influence of copper modifying additive on state of gold in zeolites / E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, A. Pestryakov, I. Tuzovskaya, M. Avalos, M.H. Farías, J.A. Díaz, V. Gurin // *Surf. Sci.*–2006.–V. 600.–№. 18.–P. 4256-4259.
298. Hashmi, A.S.K. Gold catalysis / A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2006.–V. 45.–P. 7896-7936.
299. Bond, G.C. *Catalysis by Gold* / G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson-GB, London: Imperial College Press, 2006. - 384 p.
300. Qu, Z. Restructuring and redispersion of silver on SiO₂ under oxidizing/reducing atmospheres and its activity toward CO oxidation / Z. Qu, W. Huang, M. Cheng, X.J. Bao // *Phys. Chem. B.*–2005.–V. 109.–P. 15842-15848.
301. Pestryakov, A.N. Influence of modifying additives on the electronic state of supported palladium / A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, A.N. Kharlanov, N.E. Bogdanchikova, I.V. Tuzovskaya // *Eur. Phys. J. D.*–2003.–V. 24.–P. 307-309.

302. Deng, W. Low-content gold-ceria catalysts for the water-gas shift and preferential CO oxidation reactions // W. Deng, J. De Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos // *Appl. Catal. A: Gen.*–2005.–V. 291.–P. 126-135.
303. Pestryakov A.N. Physicochemical study of active sites of metal catalysts for alcohol partial oxidation / A.N. Pestryakov, V.V Lunin // *J. Mol. Catal. A: Chem.*–2000.–V. 158.–P. 325-329.
304. Pestryakov A.N. Active sites of silver catalysts for methanol oxidation / A.N. Pestryakov A.A. Davydov // *Kinet. Catal.*–1994.–V. 35.–P. 279-282.
305. 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. Cabrera Ortega, M. H. Fariás, Y. Zubavichus, R. Zanella, J. D. Mota-Morales, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, V. Cortés Corberán // *Molecules.* - 2016, - Vol. 21(4). - P. 532-549.
306. Kharlamova, T. Silica-supported silver catalysts modified by cerium/manganese oxides for total oxidation of formaldehyde / T. Kharlamovaa, G. Mamontov, M. Salaeva, V. Zaikovskii, G. Popovac, V. Sobolevc, A. Knyazeva, O. Vodyankina // *Appl. Catal. A: Gen.*–2013.–V.467.–P. 519-529.
307. Слинкин, А.А. Структура и каталитические свойства нанесенных металлов / А.А. Слинкин // *Итоги науки и техники. Сер. кинетика и катализ.*–1982.–Т. 10.–С. 5-128.
308. Ershov, B. Formation of long-lived clusters and silver nucleation in the g-irradiation of aqueous silver perchlorate solutions containing polyphosphate. / B. Ershov, E. Abkhalimov, N. Sukhov // *High Energ. Chem.*–2005.–V. 39.–P. 83-87.
309. Parida, K.M. Low temperature CO oxidation over gold supported mesoporous Fe–TiO₂ / K.M. Parida, N. Sahu, P. Mohapatra, M.S. Scurrrell // *J. Mol. Cat. A: Chem.*–2010.–V. 319.–P. 92-97.
310. Lenzi, G.G. Photocatalytic reduction of Hg (II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol–gel and impregnation methods / G.G. Lenzi, C.V.B. Fávero, L.M.S. Colpini, H. Bernabe, M.L. Baesso, S. Specchia, O.A.A. Santos // *Desalinations.*–2011.–V. 270.–P. 241-247.
311. Wang, Y. Au-mixed lanthanum/cerium oxide catalysts for water gas shift / Y. Wang, S. Liang, A. Cao, R.L. Thompson, G. Vesera // *Appl. Catal. B: Environ.*–2010.–V. 99.–P. 89-95.
312. Yao H.C. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage / H.C. Yao, Y.F. Yu Yao // *J. Catal.*–1984.–V.86.–P. 254-265.

313. Zhu, H. Pd/CeO₂-TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents / H. Zhu, Z. Qin, W. Shan, W. Shen, J. Wang // *J. Catal.*–2004.–V. 225.–P. 267-277.
314. Jiang, Y. MoO₃ modified CeO₂/TiO₂ catalyst prepared by a single step sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH₃ / Y. Jiang, Z. Xing, X. Wang, S. Huang, Q. Liu, J. Yang // *J. Ind. and Engin. Chem.*–2015.–V. 29.–P. 43-47.
315. Wang, L. Enhanced hydrothermal stability and oxygen storage capacity of La³⁺ doped CeO₂-γ-Al₂O₃ intergrowth mixed oxides / L. Wang, M. Huang, B. Li, L. Dong, G. Jin, J. Gao, J. Ma, T. Liu // *Ceram. Inter.*–2015.–V. 41–P. 12988-12995.
316. Wang, H. CeO₂ doped anatase TiO₂ with exposed (001) high energy facets and its performance in selective catalytic reduction of NO by NH₃ / H. Wang, S. Cao, Z. Fang, F. Yu, Y. Liu, X. Weng, Z. Wu // *Appl. Surf. Sci.*–2015.–V. 330.–P. 245-252.
317. Kwon, D.W. / Promotional effect of tungsten-doped CeO₂/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia / D.W. Kwon, S.C. Hong // *Appl. Surf. Sci.*–2015.–V.–P. 181-190.
318. Xu, B. Synthesis and photocatalytic performance of yttrium-doped CeO₂ with a porous broom-like hierarchical structure / B. Xu, Q. Zhang, S. Yuan, M. Zhang, T. Ohno // *Appl. Catal. B. Environ.*–2016.–V. 183.–P. 361-370.
319. Sepúlveda, R. Microstructure of Fe₂O₃ scaffolds created by freeze-casting and sintering / R. Sepúlveda, A.A. Plunk, D.C. Dunand // *Mat. Lett.*–2015.–V. 142.–P. 56-59.
320. Bondarchuk, I.S. Role of the PdAg interface in Pd-Ag/SiO₂ bimetallic catalysts in the low-temperature oxidation of carbon monoxide / I.S. Bondarchuk, G.V. Mamontov // *Kinet. and Catal.*–2015.–V. 56.–№. 3.–P. 379-385.
321. Liotta, L.F. Influence of the SMSI effect on the catalytic activity of a Pt(1%)/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalyst: SAXS, XRD, XPS and TPR / A. Longo, A. Macaluso, A. Martorana, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello // *Appl. Catal. B: Environ.*–2004.–V. 48.–P. 133-149.
322. Mamontov, G.V. Reversible oxidation/reduction of silver supported on silica aerogel: influence of the addition of phosphate / G.V. Mamontov, T.I. Izaak, O.V. Magaev, A.S. Knyazev, O.V. Vodyankina // *Rus. J. Phys. Chem. A.*–2011.–V. 85.–№. 9.–P. 1536-1541.
323. 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. Farhas, N. Bogdanchikova, V. Cortes Corberan and A. Pestryakov. // *Molecules.* - 2016, - Vol. 21(4). – P. 486-498.

324. Pestryakov, A.N. Electronic state of gold in supported clusters / A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, A.N. Kharlanov, N.E. Bogdanchikova, I.V. Tuzovskaya // *Eur. Phys. J. D.*–2003.–V. 24.–P. 307-309.
325. Jia, M. Activity and deactivation behavior of Au/LaMnO₃ catalysts for CO oxidation / M. Jia, X. Li, Y. Shen, Y. Li // *J. Rare Earths.*–2011.–V. 29.–P. 213-216.
326. Wu, Y. A key to the storage stability of Au/TiO₂ catalyst / Y. Wu, KQ. Sun, J. Yu, BQ. Xu // *Phys. Chem. Chem. Phys.*–2008.–V. 10.–P. 6399-6404.
327. Delannoy, L. Reducibility of supported gold (III) precursors: influence of the metal oxide support and consequences for CO oxidation activity / L. Delannoy, N. Weiher, N. Tsapatsaris, A.M. Beesley, L. Nchari, S.L.M. Schroeder, C. Louis // *Top. Catal.*–2007.–V. 44.–P. 263-273.
328. Biabani-Ravandi, A. Catalytic Performance of Ag/Fe₂O₃ for the low temperature oxidation of carbon monoxide / A. Biabani-Ravandi, M. Rezaei, Z. Fattah // *Chem. Eng. J.*–2013.–V. 219.–P. 124-130.
329. Liang, M. Comparison of reduction behavior of Fe₂O₃, ZnO and ZnFe₂O₄ by TPR technique / M. Liang, W. Kang, K. Xie // *J. Natural Gas Chem.*–2009.–V. 18.–P. 110-113.
330. Li, S. Morphologic effects of nano CeO₂–TiO₂ on the performance of Au/CeO₂–TiO₂ catalysts in low-temperature CO oxidation / S. Li, H. Zhu, Z. Qin, G. Wang, Y. Zhang, Z. Wu, Z. Li, G. Chen, W. Dong, Z. Wu, L. Zheng, J. Zhang, T. Hu // *J. Appl. Catal. B. Environ.*–2014.–V. 144.–P. 498-506.
331. Oros-Ruiz, S. Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO₂ prepared by deposition–precipitation with urea / S. Oros-Ruiz, R. Zanella, R. López, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez. // *J. Hazard. Mater.*–2013.–V. 263.–P. 2-10.