

На правах рукописи



*НЕСТЕРОВ Николай Сергеевич*

**Синтез и исследование гетерогенных катализаторов, полученных с использованием сверхкритических сред: низших спиртов и CO<sub>2</sub> как антирастворителя**

*02.00.15 – Кинетика и катализ*

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Научный руководитель: Мартьянов Олег Николаевич, доктор химических наук, профессор РАН

Официальные оппоненты: Паренаго Олег Павлович, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБУН Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Федяева Оксана Николаевна, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Защита состоится "7" февраля 2018 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан

"11" декабря 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н., профессор РАН



О.Н. Мартьянов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Стремительное развитие техники, появление новых материалов и совершенствование инженерных решений постепенно приводит к доступности и экономической привлекательности процессов, реализуемых при повышенных температурах и давлениях. Подходы, использующие сверхкритическое состояние вещества, позволяют создавать уникальные функциональные материалы, которые сложно, а порой невозможно получить с использованием традиционных подходов. В настоящее время наибольшая востребованность сверхкритических флюидных технологий наблюдается в области синтеза фармацевтических препаратов и биологически активных веществ. Количество работ, посвященных приготовлению катализаторов с использованием сверхкритических флюидов (СКФ), достаточно ограничено. Однако в последнее время наблюдается стремительный рост интереса к использованию сверхкритических сред для синтеза гетерогенных катализаторов с заданными свойствами, несмотря на все еще относительно высокую стоимость соответствующего оборудования. Это связано с тем, что получаемые катализаторы часто демонстрируют рекордную селективность и активность в ряде процессов, по сравнению с катализаторами, полученными с использованием традиционных методов синтеза, что является ярким примером квалифицированного и адекватного применения уникальной комбинации свойств сверхкритических флюидов.

Одним из перспективных методов синтеза дисперсных систем с уникальными свойствами является метод осаждения в среде сверхкритического антирастворителя. На сегодняшний день большинство известных в открытой литературе примеров использования метода осаждения в среде сверхкритического антирастворителя для получения гетерогенных катализаторов относятся к синтезу массивных катализаторов или оксидных носителей. В частности, метод позволяют получать рентгеноаморфные и высокодефектные системы, которые, к сожалению, характеризуются

относительно невысокой удельной поверхностью. В то же время количество работ, посвященных получению высокодисперсных металлических и биметаллических катализаторов с заданными размерными и структурными характеристиками активной фазы с использованием сверхкритических флюидов, крайне ограничено. В связи с этим, развитие подходов к использованию сверхкритических флюидных технологий для получения многокомпонентных термически стабильных металлических катализаторов с большой удельной поверхностью и дисперсностью активной фазы является актуальной задачей.

**Целью** данной работы является развитие научных подходов и методов получения моно- и биметаллических гетерогенных катализаторов с заданными размерными и структурными характеристиками активной фазы с использованием сверхкритических флюидов.

Для достижения данной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать метод получения оксидов с заданной дисперсностью путем осаждения частиц золь (Al-, Al-Si-содержащих золь оксидов или гидроксидов) в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>;
2. Разработать подходы к синтезу гетерогенных биметаллических (Ni-Cu) катализаторов путем совместного осаждения ацетатов металлов и золь оксида SiO<sub>2</sub> как предшественников металлических частиц и носителя в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>. Исследовать влияние соотношения SiO<sub>2</sub>/металл на размерные и структурные характеристики полученных катализаторов;
3. Изучить влияние воды (как соразтворителя) в растворе ацетатных предшественников (Ni, Cu) в метаноле на размерные и структурные характеристики Ni-Cu-содержащих металлических катализаторов;
4. Исследовать процесс формирования металлической активной фазы Ni-Cu-содержащих катализаторов, а также Co-содержащих катализаторов

методами рентгенофазового анализа и ферромагнитного резонанса (включая режим *in situ*) при их восстановлении в атмосфере водорода и/или в среде сверхкритического изопропанола.

### **Научная новизна**

В работе впервые предложен подход к синтезу гетерогенных катализаторов с использованием  $\text{CO}_2$  в качестве антирастворителя, основанный на совместном соосаждении стабильных золь-оксидов (или гидроксидов) и предшественников активной фазы гетерогенных катализаторов. Наночастицы золь являются предшественниками оксидного каркаса, который формируется во время осаждения и стабилизирует активную фазу катализатора в высокодисперсном состоянии, обеспечивая ее доступность для реагентов.

Развит подход, позволяющий использовать метод ферромагнитного резонанса (ФМР) в режиме *in situ* для исследования начальных стадий процесса формирования активной фазы нанесенных металлических катализаторов в сверхкритических условиях.

### **Практическая значимость**

Разработанный подход, заключающийся в соосаждении золь-оксидов и предшественников активной фазы с использованием  $\text{CO}_2$  в качестве антирастворителя, позволяет проводить синтез широкого круга гетерогенных металлических (биметаллических) катализаторов с большим содержанием (до 70 вес. %) активного компонента, который стабилизирован в оксидном каркасе в высокодисперсном состоянии. Варьирование условий синтеза и природы оксидного носителя позволяет контролировать размерные и структурные характеристики активной фазы, в частности, регулировать фазовую однородность биметаллических катализаторов и предотвращать фазовое расслоение наночастиц активной фазы.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- Способ получения Al- и Al-Si-содержащих оксидных систем путем осаждения стабильных зольей оксидов или гидроксидов в среде сверхкритического диоксида углерода;
- Способ получения Ni-Cu-содержащих катализаторов, закрепленных в каркасе SiO<sub>2</sub>, методом совместного соосаждения золя диоксида кремния и ацетатов никеля и меди;
- Влияние каркаса SiO<sub>2</sub> на стабильность, фазовые и текстурные характеристики Ni-Cu-содержащих катализаторов, полученных методом осаждения в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> в качестве антирастворителя;
- Влияние воды, как соразтворителя, на фазовые и текстурные характеристики Ni-Cu-содержащих каталитических систем, полученных методом осаждения в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> в качестве антирастворителя;
- Эффективность применения метода ферромагнитного резонанса в режиме *in situ* для исследования начальных стадий формирования активной металлической фазы Ni-Cu-содержащих и Co-содержащих катализаторов.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы представлены на различных конференциях и семинарах: 50-я юбилейная Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (МНСК-2012). – Новосибирск. – 2012; V Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». – Соловки. – 2014; IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком «Сигма»: Исследования, Инновации, Технологии». – Омск. – 2014; VIII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». – Зеленоградск, Калининградская обл. –

2015; IV German-Russian Seminar on Catalysis “Bridging the Gap between Model and Real Catalysis”. – Kloster Banz, Germany. – 2016.

**Достоверность** выводов и результатов работы обеспечена комплексным подходом к экспериментальным данным и их интерпретации с использованием современного оборудования, экспериментальных и теоритических подходов. Полученные результаты находятся в согласии с имеющимися литературными данными.

#### **Личный вклад соискателя**

Нестеров Н.С. принимал непосредственное участие в постановке цели и задач, решаемых в рамках представляемой работы, проводил синтез катализаторов в сверхкритических условиях. Участвовал в обработке и обсуждении данных, полученных физико-химическими методами, осуществлял необходимые подготовительные и вспомогательные операции. Принимал участие в написании статей, представлял полученные данные на конференциях, а также осуществлял сбор и обработку литературных данных в соответствии с темой исследования.

#### **Публикации**

По результатам работы опубликовано 3 статьи в профильных рецензируемых российских и зарубежных журналах, индексируемых в WoS и Scopus, а также 5 тезисов докладов.

#### **Структура и объем диссертации**

Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и 3 приложений. Диссертация изложена на 144 страницах, содержит 44 рисунка, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 207 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** отражена актуальность темы диссертации и сформулированы цели и задачи работы.

**В первой главе** представляет собой обзор литературы, в котором описаны способы получения различных функциональных материалов, включая гетерогенные катализаторы, с использованием сверхкритических сред. В первом разделе главы описано использование сверхкритической сушки для получения аэрогелей различного типа. Второй и третий разделы данной главы посвящены методам получения дисперсных форм веществ, основанных на использовании сверхкритического состояния вещества, таких как быстрое расширение сверхкритического раствора (rapid expansion of supercritical solution - RESS) и различные методы атомизации растворов. При реализации данных методов происходит быстрый сброс давления среды, находящейся в сверхкритическом состоянии, что приводит к высоким значениям пересыщения в системе и быстрой нуклеации предварительно растворенных веществ. В четвертом разделе показано, что использование сверхкритической воды позволяет получать оксидные системы типа флюорита  $Ce_{1-x}M_xO_2$  ( $M = Eu, Sm$  и др.) без фазового расслоения на отдельные оксиды, обсуждается использование сверхкритического изопропанола для восстановления ряда оксидов ( $CuO, CdO, HgO$  и др.).

Особое внимание в литературном обзоре уделено методу осаждения в среде сверхкритического антирастворителя – Supercritical AntiSolvent (SAS) precipitation. Описаны принципы метода SAS и примеры его использования для получения дисперсных форм фармацевтических препаратов, полимеров, композитов, а также практически все известные работы, посвященные использованию данного метода для получения гетерогенных катализаторов и оксидных носителей. Таким образом, проведенный литературный обзор позволил проанализировать общую ситуацию и выявить ключевые проблемы в области использования сверхкритических сред для синтеза гетерогенных катализаторов, сформулировать актуальную цель и соответствующие задачи диссертационной работы.



Во **второй главе** диссертации приведено детальное описание методов синтеза Al-Si-содержащих оксидных носителей; Ni-Cu-содержащих и Co-содержащих гетерогенных катализаторов. Подробно описан предложенный нами оригинальный метод синтеза биметаллических катализаторов, заключающийся в совместном соосаждении стабильных золь-оксидов (или гидроксидов) и предшественников активной фазы гетерогенных катализаторов в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>. Приведен перечень реактивов и оборудования, использованных в работе. Детализированы физико-химические методы исследования, которые использовали для изучения полученных систем на различных этапах синтеза: просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ (в том числе в режиме *in situ*), хемосорбция CO, определение удельной поверхности и пористости методом адсорбции N<sub>2</sub>, ферромагнитный резонанс, включая режим *in situ*.

**Третья глава** посвящена синтезу Al- и Al-Si-содержащих оксидных систем, полученных с помощью метода осаждения в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> в качестве антирастворителя. В данной главе описаны развитые впервые оригинальные подходы к синтезу алюмосиликатных систем различного состава, с использованием CO<sub>2</sub> в качестве антирастворителя, которые могут служить носителями различных гетерогенных катализаторов или непосредственно катализировать различные процессы. В основе подхода лежит метод осаждения частиц стабильных золь-оксидов, синтезированных путем гидролиза соответствующих предшественников (тетраэтоксисилан, изопророксид алюминия) в среде СК CO<sub>2</sub>.

Таблица 1. Текстульные характеристики образцов алюмосиликатов после прокалики 600 °С:  $S_{\text{ВЕТ}}$  – удельная площадь поверхности,  $V$  – объем пор,  $d$  – средний диаметр пор.

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , нм
Al1Si9	24±5	0.046±0.001	7.5±0.1
Al3Si7	66±10	0.25±0.001	15.2±0.1
Al5Si5	67±10	0.25±0.001	14.9±0.1
Al7Si3	235±10	0.69±0.001	11.3±0.1
Al9Si1	307±10	0.87±0.001	11.2±0.1
Al10Si0	324±10	0.58±0.001	7.2±0.1

В работе проведено сравнительное исследование структуры и свойств алюмосиликатных оксидных систем с различным относительным содержанием кремния (от 10 до 90 вес. %): соответственно, образцы Al9Si1, Al7Si3, Al5Si5, Al3Si7, Al1Si9 в сравнении с образцом чистого оксида алюминия (образец Al10Si0). В качестве примера в таблице 1 приведены текстульные характеристики образцов алюмосиликатов после прокалики при 600 °С. Видно, что при увеличении содержания Al от 10 до 90 % площадь удельной поверхности увеличивается от 24 до 307 м<sup>2</sup>/г. Фазовые превращения полученных образцов при их термообработке существенно отличаются от поведения алюмосиликатов, получаемых традиционными методами (соосаждение гидроксидов, золь-гель метод и др.). В частности, температуры фазовых переходов оксида алюминия в данном случае имеют более высокие значения по сравнению с оксидом алюминия, получаемым из бемита традиционным способом. Фазовый состав и размеры

Таблица 2. Фазовый состав алюмосиликатов после прокаливания при разных температурах (по данным РФА).

Образец	Т прокалки, °С	Фазовый состав	Параметры кристаллической решетки, Å	ОКР, Å
Al10Si0	600	Высоко разупорядоченный	-	-
	800	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a=7.898±0.001	30±5
	1000	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a=7.920±0.001, c=23.061±0.001	55±5 705±5
	1200	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a=4.759±0.001, c=12.990±0.001	
Al9Si1	600	Аморфный по РФА	-	-
	800	Аморфный по РФА	-	-
	1000	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a=7.891	50±5
	1200	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a=7.921±0.001, c=23.161±0.001	60±5
Al7Si3	600	Аморфный по РФА	-	-
	800	Аморфный по РФА	-	-
	1000	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a=7.880±0.001	50±5
	1200	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  2SiO <sub>2</sub> ·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a=7.895±0.001, c=23.044±0.001  a=7.545±0.001 b=7.689±0.001 c=2.884±0.001	60±5 255±5

области когерентного рассеяния (ОКР) образцов алюмосиликатов после их прокаливания при различных температурах, согласно данным РФА, представлены в таблице 2.

Текстурные характеристики алюмооксидных систем при их прокаливании также изменяются в значительной степени. На рисунке 1 представлены зависимости удельной площади поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  от температуры термообработки. Наименьшее падение  $S_{\text{ВЕТ}}$  после прокаливании при 1200 °С наблюдается в образце Al9Si1,  $S_{\text{ВЕТ}}$  для Al9Si1 – 98 м<sup>2</sup>/г.

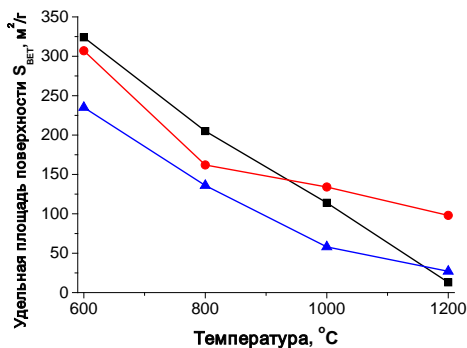


Рисунок 1. Температурная зависимость удельной площади поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  образцов: ■ – Al10Si0; ● – Al9Si1; ▲ – Al7Si3.

Особенностью данного образца является его термическая стабильность: основной наблюдаемой фазой после температурной обработки при 1200 °С остается фаза  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  с характерным размером ОКР около 5 нм, которая не спекается в более крупные частицы (см. табл. 2). Подобная термическая стабильность и сохранение высокой удельной поверхности не типична для ксерогелей, полученных традиционными методами золь-гель синтеза, и больше соответствует свойствам Al-содержащих аэрогелей.

В четвертой главе представлены данные по синтезу Ni-Cu-содержащих катализаторов со структурой твердого раствора, полученных методом осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода. В первом разделе главы представлен оригинальный метод синтеза биметаллических наночастиц, стабилизированных в матрице  $\text{SiO}_2$ , который состоит в совместном соосаждении соединений предшественников металлов и золя  $\text{SiO}_2$ . Были синтезированы образцы с различным весовым содержанием  $\text{SiO}_2$ : 0, 10, 30, 50 и 80 %, которые обозначены как NiCuSi<sub>x</sub>, где x - весовое содержание  $\text{SiO}_2$  в процентах.

Характеристики образцов, полученные с использованием данных РФА, представлены в таблице 3. Параметр кристаллической решетки металлических частиц Ni увеличен для всех образцов по сравнению со стандартным значением для массивного металла ( $a = 3.523 \text{ \AA}$ ), что является следствием образования твердого раствора  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ .

Таблица 3. Структурные параметры фазы NiO в образцах, прокаленных на воздухе, и фазы Ni, образующейся в процессе последующего термического восстановления в атмосфере водорода.  $S_{\text{ВЕТ}}$  и  $A_{\text{CO}}$  для образцов  $\text{NiCuSi}_x$ , рассчитанная площадь поверхность из данных XRD –  $A_{\text{РФА}}$  и коэффициент агломерации  $\zeta$ .

	Параметр решетки NiO, $\text{\AA}$	ОКР NiO, нм	$S_{\text{ВЕТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Параметр решетки Ni, $\text{\AA}$	ОКР Ni, нм	$A_{\text{CO}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	$A_{\text{РФА}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$\zeta$
NiCuSi_0	4.179±0.001	15±0.5	95±10	3.531±0.001	22±0.5	4.0±0.5	30.6	0.87
NiCuSi_10	4.182±0.001	8±0.5	150±10	3.532±0.001	20±0.5	6.4±0.5	30.3	0.79
NiCuSi_30	4.181±0.001	5.5±0.5	212±20	3.533±0.001	8±0.5	10.8±0.5	58.9	0.81
NiCuSi_50	4.182±0.001	5.0±0.5	212±20	3.533±0.001	7.5±0.5	12.1±0.5	44.9	0.73
NiCuSi_80	–	< 3±0.5	438±40	–	< 3	14.7±0.5	–	–

Известно, что значения параметров кристаллической решетки, равные 3.528-3.533  $\text{\AA}$ , соответствуют содержанию около 6–10 атом. % меди в  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$  твердых растворах. Оказалось, что отсутствие рефлексов в спектрах РФА, соответствующих какой-либо Cu-содержащей фазе, характерно для всех образцов с содержанием оксида кремния 30 вес. % и выше, что, по-видимому, отражает факт растворения металлической меди в никеле с образованием твердого раствора.

Во втором разделе **четвертой главы** приведены результаты исследования влияния воды, как соразтворителя, на фазовый состав и морфологию биметаллических Ni-Cu-содержащих каталитических систем, полученных предложенным методом. Была синтезирована серия Ni-Cu-содержащих образцов при различном содержании воды в исходном растворе метанола. Полученные образцы обозначены как  $Ni_{79}Cu_{21}AQ_x$ , где  $x$  – объемная доля воды (%) в растворе солей предшественников.

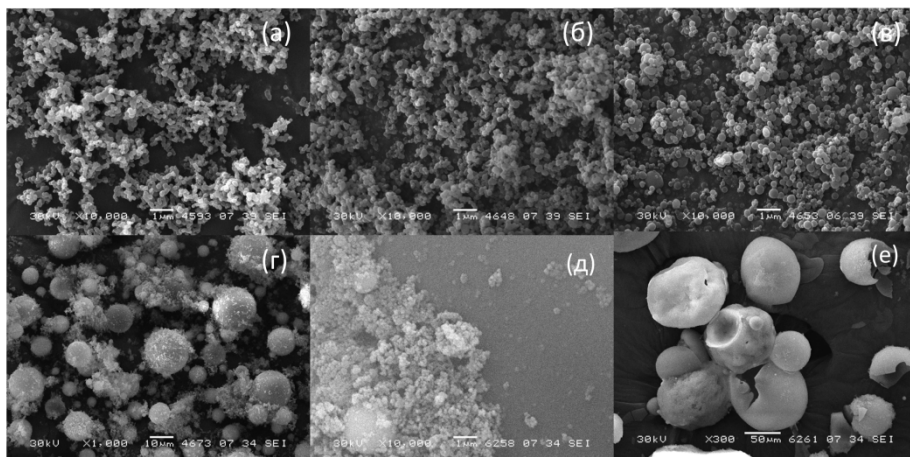


Рисунок 2. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии образцов предшественников Ni–Cu систем после их диспергирования в среде СК CO<sub>2</sub>: а) –  $Ni_{79}Cu_{21}AQ_0$ ; б) –  $Ni_{79}Cu_{21}AQ_3$ ; в) –  $Ni_{79}Cu_{21}AQ_5$ ; г) –  $Ni_{79}Cu_{21}AQ_7$ ; д), е) –  $Ni_{79}Cu_{21}AQ_9$ .

На рисунке 2 представлены фотографии сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образцов, полученных после осаждения в среде СК CO<sub>2</sub> солей-предшественников с разным содержанием воды в растворе. Видно, что увеличение содержания воды в растворе приводит к увеличению размеров частиц, а также изменению их морфологии. Так, в образце  $Ni_{79}Cu_{21}AQ_5$  значительно возрастает число изолированных (не связанных друг с другом)

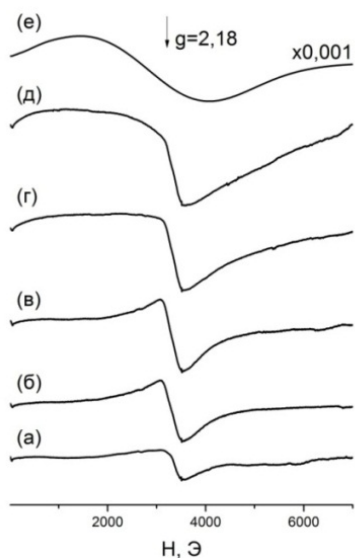
сферических частиц, тогда как образец Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>0</sub> состоит из сросшихся между собой сферических частиц.

Таблица 4. Параметры кристаллической решетки, ОКР и состав твердых растворов восстановленных образцов Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>x</sub>.

	Ni		Ni <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub>	Cu		Ni <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub>
	параметр решетки, Å	ОКР, нм	x	параметр решетки, Å	ОКР, нм	x
Ni <sub>79</sub> Cu <sub>21</sub> AQ <sub>0</sub>	3.537±0.001	22.2±0.5	17.0±0.5	3.605±0.001	25.5±0.5	92.0±0.5
Ni <sub>79</sub> Cu <sub>21</sub> AQ <sub>3</sub>	3.538±0.001	22.5±0.5	18.0±0.5	3.598±0.001	17.5±0.5	84.5±0.5
Ni <sub>79</sub> Cu <sub>21</sub> AQ <sub>5</sub>	3.539±0.001	22.0±0.5	19.5±0.5	–	–	19.5±0.5
Ni <sub>79</sub> Cu <sub>21</sub> AQ <sub>7</sub>	3.541±0.001	27.5±0.5	21.5±0.5	–	–	21.5±0.5
Ni <sub>79</sub> Cu <sub>21</sub> AQ <sub>9</sub>	3.541±0.001	27.5±0.5	21.5±0.5	–	–	21.5±0.5

В таблице 4 представлены параметры кристаллической решетки, ОКР и состав твердых растворов образцов Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>x</sub>, восстановленных в H<sub>2</sub> при T= 350 °С. С увеличением количества добавленной воды наблюдается постепенное увеличение параметра решетки фазы Ni, что в свою очередь указывает на увеличение содержания меди в твердом растворе Ni. Состав твердого раствора Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> для образцов определяли по правилу Вегарда, где x – доля меди, которая увеличивается с 17 до 21.5 атом. % (таблица 4). Одновременно наблюдается уменьшение количества металлической фазы меди до её полного исчезновения. В образцах Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>7</sub> и Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>9</sub> зафиксирован только никель-обогащенный твердый раствор, содержащий 21.5 атом. % меди.

В пятой главе приведены результаты развития и применения метода ферромагнитного резонанса (ФМР) в режиме *in situ* для исследования начальных стадий формирования активной металлической фазы Со-содержащих катализаторов в сверхкритических средах. В частности приведены данные сравнительного исследования методом ФМР процесса восстановления Со-содержащих катализаторов Фишера-Тропша в среде водорода и сверхкритического изопропанола. На рисунке 3 изображены спектры ФМР, полученные в режиме *in situ* при восстановлении образца катализатора процесса Фишера-Тропша, содержащего 24.6 вес. % кобальта, нанесенного на  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при разных температурах. При температурах восстановления ниже 320 °С в спектрах ФМР не наблюдается заметного поглощения, что говорит об отсутствии фазы металлического кобальта. При  $T = 320^\circ\text{C}$  в спектре ФМР (рис. 3 (а)) появляется сигнал резонансного поглощения с шириной линии  $\Delta H_{\text{p-p}} = 470 \pm 10$  Э и g-фактором  $2.12 \pm 0.01$ , значение которого заметно отличается от соответствующего значения для массивного металла Со ( $g = 2.18$ ), что по всей видимости обусловлено присутствием в образце ферромагнитных примесей. По данным ФМР



восстановление оксидных Со-содержащих частиц до металлического состояния в среде водорода начинается при температурах выше 360 °С.

Рисунок 3. Спектры ФМР образца Со/ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (содержание Со – 4.6 вес. %), зарегистрированные в ходе восстановления в токе водорода *in situ* при различных температурах: а) – 320 °С; б) – 340 °С; в) – 360 °С; г) – 390 °С; д) – 400 °С; е) – 500 °С.

При этих температурах наблюдается формирование широкой линии ФМР



$\Delta H_{p-p} > 1000$  Э и рост ее интенсивности.

На рисунке 4 представлены спектры ФМР образца, содержащего 24.6 вес % кобальта, при разном времени его восстановления в среде сверхкритического изопропанола при  $T_{\text{восст}} = 245$  °С. Уже через десять минут реакции в спектре ФМР образца регистрируется широкая симметричная линия поглощения в районе g-фактора  $2.18 \pm 0.01$  с шириной  $\Delta H_{p-p} = 1110 \pm 10$  Э (рис. 4 (б)). В ходе дальнейшего восстановления линия резонансного поглощения сдвигается в сторону слабых магнитных полей, при этом она становится более интенсивной и приобретает анизотропную форму. Проведенное моделирование спектров (рис. 4 жирные линии) указывает на увеличение размеров частиц Со в ходе их восстановления от нескольких единиц до десятков нанометров.

Таким образом, использование метода ФМР, позволяет идентифицировать суперпарамагнитные наночастицы кобальта с размером около 2 нм (рис. 4 (а)), формирующиеся на начальном этапе процесса восстановления, которые сложно зарегистрировать другими методами

исследования.

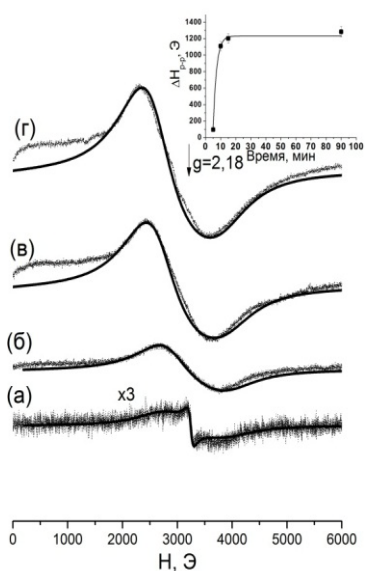


Рисунок 4. Спектры ФМР, полученные при восстановлении образца, содержащего 24.6 % кобальта, в среде сверхкритического изопропанола ( $T_{\text{восст}} = 245$  °С): а) – 5 мин (увеличен в 3 раза); б) – 10 мин; в) – 15 мин; г) – 90 мин. Сплошной жирной линией показаны расчётные спектры для частиц кобальта с размером: а) – 2 нм + 7 нм; б) – 7 нм; в) – 18 нм; г) – 18 нм. На вставке приведена зависимость пиковой ширины наблюдаемой линии поглощения ФМР ( $\Delta H_{p-p}$ ) от времени восстановления. Температура регистрации спектров –  $T_{\text{рег}} = 25$  °С.

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности

применения метода ФМР *in situ* для исследования начальных стадий формирования активной металлической (имеющей магнитный порядок) фазы катализаторов, получаемых с использованием сверхкритических сред.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Впервые разработан метод осаждения частиц золь в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  как антирастворителя для получения дисперсного оксида алюминия и смешанных оксидов алюминия и кремния с различным мольным соотношением Al/Si. Показано, что при соотношении Al/Si 9/1, 7/3 и 1/1 полученные системы обладают развитой удельной поверхностью (более  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и сетью мезопор с узким распределением по размерам. Образец с мольным соотношением Al/Si = 9/1 демонстрирует высокую термическую стабильность, не образуя фазы корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) вплоть до  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  и сохраняя при этом высокую удельную поверхность ( $98 \text{ м}^2/\text{г}$ ).
2. Совместное осаждение частиц золя диоксида кремния с солями металлов в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  впервые использовано для синтеза биметаллических Ni-Cu-содержащих гетерогенных катализаторов. Показано, что введение  $\text{SiO}_2$  препятствует спеканию металлических частиц и увеличивает доступную удельную поверхность металлических частиц (до  $14,7 \text{ м}^2/\text{г}$  при 80 вес. %  $\text{SiO}_2$ ). Использование предложенного метода позволяет получать высоконаполненные металлические катализаторы с содержанием активной фазы 70 вес. % и характерным размером металлических частиц около 8 нм.
3. Изучено влияние воды (как соразтворителя) в растворе ацетатных предшественников (Ni, Cu) в метаноле на размерные и структурные характеристики Ni-Cu-содержащих металлических катализаторов, полученных методом осаждения в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Показано, что добавление воды позволяет регулировать фазовую

однородность твердого раствора  $Ni_{1-x}Cu_x$  и предотвращать фазовое расслоение на отдельные Ni- или Cu-содержащие фазы.

4. Методом ферромагнитного резонанса (ФМР) в режиме *in situ* проведено сравнительное исследование восстановления Co-содержащих катализаторов процесса Фишера-Тропша в среде водорода и сверхкритического изопропанола. Показано, что восстановление Co-содержащих частиц в среде водорода начинает протекать при температурах  $\sim 360$  °С, тогда как в среде сверхкритического изопропанола оно происходит при более низких температурах  $\sim 245$  °С. При этом на начальном этапе восстановления в среде сверхкритического изопропанола происходит образование суперпарамагнитных наночастиц кобальта с характерным размером  $\sim 2$  нм.

#### **Список опубликованных по теме диссертации работ**

1. Нестеров Н.С., Сименцова И.И., Юданов В.Ф., Мартьянов О.Н. Сравнительное исследование процесса восстановления Co-содержащих катализаторов процесса Фишера-Тропша в среде водорода и сверхкритического изопропанола методом ФМР // Журнал структурной химии. - 2016. - V. -57. -N 1. - С. 94-100.
2. Nesterov N.S., Pakharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N. The facile synthesis of Ni-Cu catalysts stabilized in SiO<sub>2</sub> framework via a supercritical antisolvent approach // J. Supercrit. Fluids. - 2016. - V. 112. - P. 119–127.
3. Nesterov N.S., Pakharukova V.P., Martyanov O.N. Water as a Cosolvent – Effective Tool to Avoid Phase Separation in Bimetallic Ni-Cu Catalysts Obtained via Supercritical AntiSolvent Approach // J. Supercrit. Fluids. – 2017. – V. 130. – P. 133-139.

#### **Тезисы конференций**

1. Martyanov O.N., Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V., Nesterov N.S., Shalygin A.S., Trukhan S.N. Supercritical Fluids in Catalysis: Crossing a Fine Line between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis // IV German-Russian Seminar on Catalysis “Bridging the Gap between Model and Real Catalysis”. – Kloster Banz, Germany. – 2016. – P. 36.

2. Нестеров Н.С., Смирнов А.А., Винокуров З.С., Мартьянов О.Н. Структура и морфология Ni-, Cu-, Si-содержащих каталитических систем, полученных методом осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода (Supercritical Anti Solvent - SAS) // VIII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». – Зеленоградск, Калининградская обл. – 2015. – С. 147.
3. Нестеров Н.С., Елецкий П.М., Винокуров З.С., Мартьянов О.Н. Исследование процессов формирования и эволюции каталитических систем, полученных методом осаждения в сверхкритическом диоксиде углерода // IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком «Сигма»: Исследования, Инновации, Технологии». – Омск. – 2014. С. 189-190.
4. Мартьянов О.Н., Нестеров Н.С., Елецкий П.М., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Винокуров З.С. Сверхкритический CO<sub>2</sub> как «зелёная» среда для синтеза новых каталитических систем // V Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». – Соловки. – 2014. С. 60-62.
5. Нестеров Н.С. Формирование и эволюция магнитных наночастиц в кобальтсодержащих каталитических системах. Исследование методом ферромагнитного резонанса *in situ* // 50-я юбилейная Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (МНСК-2012). – Новосибирск. – 2012. С. 22.



**НЕСТЕРОВ Николай Сергеевич**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ  
СРЕД: НИЗКИХ СПИРТОВ И CO<sub>2</sub> КАК АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 24.11.2017. Заказ № 66. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru/>