



Передовые методы химической визуализации и колебательной спектроскопии
для решения актуальных задач в области катализа и химической технологии

22–23 июня 2021 г., Новосибирск, Россия

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

**Научный семинар
«Передовые методы химической визуализации
и колебательной спектроскопии
для решения актуальных задач в области катализа
и химической технологии»**

**Сборник тезисов докладов
22 – 23 июня 2021 г.
Новосибирск**



Новосибирск
ИК СО РАН
2021

УДК 544.47+66.097+543.4

ББК 24.54+22.344

П27

- П27 **Передовые методы химической визуализации и колебательной спектроскопии для решения актуальных задач в области катализа и химической технологии.** Научный семинар (22-23 июня 2021 г., Новосибирск) [Электронный ресурс] : Сборник тезисов докладов / Институт катализа СО РАН; под ред.: Казаряна С.Г., Мартянова О.Н.
– Новосибирск: ИК СО РАН, 2021.
– URL: <http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2021/Abstracts-ChemVisualisation-2021.pdf>
ISBN 978-5-906376-35-0
– Регистрация № 0522100396 (ФГУП НТЦ «Информрегистр») Свидетельство № 2275

В надзаг.:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

*«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».*

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Сборник включает тезисы пленарных лекций и устных докладов следующих направлений развития и применения методов колебательной спектроскопии и химической визуализации, включая:

- in situ исследования функциональных материалов;
- изучения механизмов каталитических реакций в режиме in situ/operando;
- исследования физико-химических процессов в многокомпонентных системах.

УДК 544.47+66.097+543.4

ББК 24.54+22.344

Организаторы семинара



**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА**



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Председатель семинара

заведующий лабораторией колебательной спектроскопии и химической визуализации Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск.
Professor of Physical Chemistry Imperial College London,
Editor-in-Chief Applied Spectroscopy
Sergei G. Kazarian

Сопредседатель семинара

заместитель директора по научной работе,
заведующий отделом физико-химических методов исследования
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
д.х.н., проф. РАН **Олег Николаевич Мартьянов**

Мероприятие проводится Институтом катализа СО РАН в рамках реализации постановления Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 220 (Соглашения о выделении гранта № 075-15-2019-1876).



ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1

RECENT ADVANCES IN SPECTROSCOPIC IMAGING

Kazarian S.G.^{1,2}

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Imperial College London, United Kingdom*

s.kazarian@imperial.ac.uk

FTIR spectroscopic imaging has emerged as a powerful tool for characterisation of polymeric, pharmaceutical, biomedical systems and many chemical processes. This talk will outline the recent research we are developing in this area (www.imperial.ac.uk/vsci) with the focus on ATR-FTIR spectroscopic imaging in both ATR (Attenuated Total Reflection) and transmission modes [1]. We demonstrate an approach of the ATR-FTIR spectroscopic imaging applied *in situ* to investigate the stability and behavior of asphaltenes dissolved in different media at high-pressure CO₂ conditions [2] and deposition of asphaltenes from crude oil under flow [3]. This talk will also present our recent research in FTIR spectroscopic imaging for *in situ* studies of polymer blends subjected to high-pressure CO₂. Chemical visualisation in macro ATR imaging mode broadens the range of samples and systems amenable to study with *in situ* ATR-FTIR imaging, which was previously impossible. We have demonstrated that this approach can be applied to image *in situ* blends of biopolymers under high-pressure CO₂ [4,5]. This powerful methodology opens possibilities to visualize the dynamic processes of phase separation in biopolymers induced by high-pressure CO₂. ATR-FTIR spectroscopic imaging using focal plane array detectors is one of the most versatile and powerful chemical imaging techniques. It provides really unlimited opportunities for studying dynamic processes, from dissolution of tablets to crude oil fouling, from *in situ* studies of microfluidics systems to monitoring of many different chemical large scale processes [1]. It is hoped that this Seminar may stimulate further exciting developments and applications of advanced vibrational spectroscopy and FTIR spectroscopic imaging to catalysis and chemical technology.

Acknowledgement. This work was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, grant number 075-15-2019-1876.

References:

- [1] S. G. Kazarian Spectrochim. Acta Part A (2021) 251, 119413.
- [2] A. A. Gabrienko, O. N. Martyanov, S. G. Kazarian Energy & Fuels 30 (2016) 4750.
- [3] A. S. Shalygin, I. V. Kozhevnikov, S. G. Kazarian, O. N. Martyanov J. Petrol. Sci. and Eng. (2019) 181, 106205.
- [4] H. Lu, S. G. Kazarian Spectrochim. Acta Part A 243 (2020) 118760.
- [5] H. Lu, H. Shinzawa, S. G. Kazarian Applied Spectroscopy 75 (2021) 250.

ПЛ-2

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ - ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ СКФ

Опарин Р.Д.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

r.d.oparin@yandex.ru

В лекции рассмотрены перспективы использования колебательной спектроскопии для комплексного изучения морфологии биологически активных (лекарственных) соединений в среде СКФ. Продемонстрирован разработанный самосогласованный подход, основанный на использовании комбинации ИК спектроскопии и расчетных методов (молекулярно-динамическое моделирование и квантово-химические расчеты), позволяющий осуществлять скрининг полиморфизма лекарственных соединений. Данный подход основан на существовании корреляции между конформационным состоянием молекул лекарственного соединения в фазе СКФ и полиморфизмом его кристаллической формы на границе раздела фаз «раствор — кристалл». Таким образом, управление полиморфизмом кристаллической фазы лекарственного соединения, получаемого кристаллизацией из флюидного раствора (например, методами SAS или RESS), осуществляется посредством контроля конформационного равновесия молекул лекарственного соединения в растворе при варьировании его термодинамических параметров состояния (P и T).

Для реализации подобных исследований, проводимых в условиях высоких температур и давлений, были спроектированы и изготовлены специальные высокотемпературные ячейки высокого давления, работающие в комплексе с установками, позволяющими создавать необходимые условия в данных ячейках и поддерживать заданные параметры (P и T) с высокой точностью.

В заключении на примере ряда лекарственных соединений показаны результаты исследования их конформационных равновесий в среде scCO_2 , находящейся в контакте с твердой фазой, а также при отсутствии интерфейса «раствор — кристалл», при изменении внешних параметров состояния. Продемонстрирована надежность применения данного подхода при производстве микронизированных форм лекарственных соединений с заданным полиморфизмом, что открывает новые перспективы использования СКФ технологий для фармацевтической промышленности.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 18-29-06008 мк.

Пл -3

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ – ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЧЕТАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ В ИЗУЧЕНИИ НЮАНСОВ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Костина Ю.В.

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

julia@ips.ac.ru

Сочетание теоретических (квантово-химическое моделирование) и экспериментальных (анализ ИК-спектров) методов колебательной спектроскопии давно и с успехом применяется к низкомолекулярным веществам и не вызывает вопросов. Однако применимость результатов квантово-химического расчета, проводимого на малых моделях, к реальной полимерной системе и макрохарактеристикам полимерного объекта – один из критических вопросов, требующий отдельного ответа.

Хорошим материалом для исследований, дающих ответ на этот вопрос, стали системы с низкоэнергетическими (водородными, π - π - и диполь-дипольными) взаимодействиями в системе «полимер–растворитель». Такие системы могут образовываться как при синтезе преполимеров (например, полиамидокислот – прекурсоров полиимидов), так и в растворах полимеров с полярными связями для формирования пленок или покрытий методом полива раствора на подложку.

Благодаря основному отличию полимера от низкомолекулярного аналога – существованию полимерной цепи – в макромолекуле реализуются не только наиболее энергетически выгодные конформации функциональных групп в элементарном звене, но и менее энергетически выгодные. И вероятность их существования тем выше, чем ближе их энергетические (а, следовательно, геометрические и электронные) характеристики к наиболее энергетически выгодным конформерам. В этом случае в ИК-спектре мы наблюдаем широкую полосу, представляющую собой огибающую, имеющую максимумы и/или плечи полос поглощения одних и тех же функциональных групп, но относящихся к разным конформерам в повторяющемся звене.

Вторым важным фактором полимерных систем является масштабный эффект и мелкомасштабная подвижность. Первый обеспечивает изменение физико-химических свойств макрообъектов (температуры стеклования, температуры термохимической реакции, газопроницаемость и селективность газоразделения) в зависимости от ближнего и дальнего порядка упаковки полимерных цепей. Вторая – возможность изменять конформационный состав в повторяющемся звене в макрообъекте – пленке, покрытии – путем внешних воздействий. Особенно ярко эти эффекты наблюдали для аморфных стеклообразных полимеров.

ИК-спектроскопия может достоверно различить конформеры с близкими энергетическими характеристиками, но различающихся по геометрическим параметрам: современная спектральная техника позволяет разрешать полосы поглощения при разнице в их максимумах до нескольких см^{-1} . Формирование водородных связей с переориентацией функциональных групп относительно основной цепи позволяет повысить вероятность существования конформеров с определенными (наиболее энергетически выгодными) характеристиками, а квантово-химическое моделирование – рассчитать параметры взаимодействий (энергию водородного связывания, изменения

электронной плотности, длин связей) и теоретический колебательный спектр адекватных моделей.

Сопоставление теоретического колебательного спектра с экспериментально полученным ИК-спектром реального образца позволяет подтвердить правильность предположений как об изменениях конформационной структуры в повторяющемся звене, инициированных нековалентными связями с растворителем, так и ответить на главный вопрос: «что происходит в системе?» А сопоставление полученных результатов с реальными физико-химическими характеристиками полимерных объектов позволяет предложить «метод последовательного масштабирования», идеологически обратный методу последовательных приближений (аппроксимаций более простыми функциями) в математике. В этом случае надо получить результаты теоретического расчета (моделирования) на большой системе, используя входные данные, рассчитанные для малых моделей. И в случае корреляций между результатами метода А (квантово-химические расчеты) и Б (теоретические расчеты большого объекта), а так же Б и В (реальные измеренные характеристики физического тела) можно говорить о корреляциях между результатами методов А и В и о корректности применения выводов, полученных на малых моделях, к реальным системам.

Вторым важным подходом к изучению «тонких» изменений в конформационном составе макромолекулы, упорядочения и/или разупорядочения конформеров по геометрическим параметрам вследствие внешних воздействий (традиционных, например, для плоских мембран: термообработка, обработка в этаноле, обработка в сверхкритическом флюиде), стала высокотемпературная ИК-спектроскопия. Анализ высокотемпературных спектров пленок, записанных в режиме пропускания *in situ*, позволил регистрировать изменения конформационного состава в повторяющемся звене при десорбции связанной моды остаточного растворителя из полимерных пленок.

В развитие теоретических представлений о пластификации и структурообразовании в аморфных полимерах применение вышеописанных подходов к различным системам «полимер–растворитель» (полиамидокислоты – полиимиды; полиимиды – растворители; полинорборнены – растворители; полистирол – растворители; поливиниловый спирт – вода; полиакрилонитрил – растворители и т.д.) позволило предложить понятие структурно-молекулярной пластификации: низкоэнергетические нековалентные взаимодействия «растворитель – полимер с полярными связями» иницируют изменение ориентации функциональных групп полимерной цепи, создавая новый конформационный порядок в макромолекуле, который в определенных условиях длительное время сохраняется в пленке полимера после удаления растворителя; остаточный растворитель (5–10 масс%), нековалентно связанный с полимерной матрицей, играет роль низкомолекулярной добавки – структурного пластификатора, и предложить практические результаты ее применения в области полимерного материаловедения.

Spectroscopy and modelling of Supercritical ammonia

Abdenacer Idrissi¹ and Michael Kislev²

¹ *Universiy of Lille, CNRS, UMR 8516- LASiRe, Laboratoire Avancé de Spectroscopie pour les Interactions, la réactivité et l'Environement , F-59000 Lille, France*

² *Institute of Solution chemistry RAS, Ivanovo, Russia*

nacer.idrissi@univ-lille.fr

Ammonia or NH₃ has widespread use in many industrial sectors and is one of the most highly produced chemicals in the world.[1] Main uses are in industrial refrigeration systems, as well as fertilizer, explosives, chemicals production[2, 3] and more recently in the CO₂ capture technology.[4, 5] By the same token, supercritical ammonia has been shown to provide advanced technological processes (such as separation, chemical reaction, material processing, waste treatment, plastic recycling and others) [2, 3, 6-8].

Some special features of supercritical ammonia are relevant to the understanding of supercritical phenomena. Indeed, NH₃ is a simple molecule where a subtle balance between hydrogen bonding and van der Waals interactions is expected to provide some peculiarities of its structure and dynamics in the supercritical domain. Understanding the local structure is one of the fundamental and essential problems for the successful use of supercritical technology using ammonia.

We will report in this talk the results obtained using experimental X-rays, neutron scattering, infrared, Raman scattering, nonlinear transient spectroscopy and theoretical simulations , that are helpful to the understanding of the molecular structure of supercritical ammonia. We also will outline the use of supercritical ammonia chemical applications such the dissolution of cellulose, the catalytic hydroaminomethylation, the exfoliation of graphene and the simultaneous doping of graphene, the synthesis of nanomaterial, recycling of polymers.

References:

- [1] Appl, M. Ammonia. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Weinheim: Wiley-VCH.; 2006.
- [2] Wada, M., Heux, L., Isogai, A., Nishiyama, Y., Chanzy, H., Sugiyama, J. (2001) Improved Structural Data of Cellulose III_B Prepared in Supercritical Ammonia. *Macromolecules* 34: 1237-1243.
- [3] Desmoulins-Krawiec, S., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Weill, F., Gorsse, S., Etourneau, J., et al. (2004) Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia: nitrides, metals and oxides. *Journal of Materials Chemistry* 14: 228-232.
- [4] Darde, V., Thomsen, K., van Well, W. J. M., Stenby, E. H. (2009) Chilled ammonia process for CO₂ capture. *Energy Procedia* 1: 1035-1042.
- [5] Martin, A., Kant, M., Jackstell, R., Klein, H., Beller, M. (2007) Neues umweltfreundliches Herstellungsverfahren für primäre Amine durch Hydroaminomethylierung von Olefinen in überkritischem Ammoniak. *Chemie Ingenieur Technik* 79: 891-900.
- [6] Darr, J. A., Poliakoff, M. (1999) New directions in inorganic and metal-organic coordination chemistry in supercritical fluids. *Chemical Reviews* 99: 495-541.

[7] Desmoulins-Krawiec, S., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Weill, F., Gorse, S., Etourneau, J., et al. (2004) Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia: nitrides, metals and oxides. *J Mater Chem* 14: 228-232.

[8] Werner, M., Petra, F. (2006) (Supercritical) Ammonia for Recycling of Thermoset Polymers. *Macromolecular Symposia* 242: 165-173.

VIBRATIONAL SPECTROSCOPY FOR STUDYING MASS TRANSFER IN SCF

Andreas Siegfried Braeuer

Technische Universität Bergakademie Freiberg, Germany

Andreas.Braeuer@tun.tu-freiberg.de

One-dimensional and temporally resolved Raman spectroscopy is a powerful tool for the analysis of mass-transfer processes in transparent systems. In this context “one-dimensional” refers to the simultaneous measurement of multiple Raman spectra from various sites along a line. “Temporally resolved” implies that the one-dimensional measurements last significantly shorter than the characteristic time scale of the transfer process. Because of this, one one-dimensional measurement can be considered as snap-shot.

As one can deduce mixture composition or concentrations from a Raman spectrum, these one-dimensional and temporally resolved Raman measurements enable the temporally resolved acquisition of composition- or concentration gradients. During mass transfer processes, these gradients vary as a function of time and their temporal evolution is related to diffusion and/or convection.

This presentation will introduce Raman spectroscopy and its one-dimensional variant and then report on

- the analysis of mass transfer processes related to the production of aerogels, including the steps of solvent exchange, supercritical drying and supercritical impregnation [1,2]
- and on the analysis of spray/jet mixing processes, which are relevant for the supercritical anti-solvent process for particle precipitation [3].

References

[1] Quiño J. et al.: In situ measurement of drug transport in porous silica gel. *Micropor Mesopor Mat*, 260 2018, p. 17–23. doi:10.1016/j.micromeso.2017.10.012.

[2] Quiño J. et al.: Supercritical drying of aerogel: In situ analysis of concentration profiles inside the gel and derivation of the effective binary diffusion coefficient using Raman spectroscopy. *J Supercrit Fluid*, 108 2016, p. 1–12. doi:10.1016/j.supflu.2015.10.011.

[3] Bassing D., Braeuer A. S.: The lag between micro- and macro-mixing in compressed fluid flows. *Chemical Engineering Science*, 163 (Supplement C) 2017, p. 105–113. doi:10.1016/j.ces.2017.01.034.

ПЛ-6

**СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
ФОСФОЛИПИДНЫХ МЕМБРАН**

Суровцев Н.В.

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия

snv@iae.nsk.su

Фосфолипиды являются основным компонентом биологических мембран. В водной среде фосфолипиды самоорганизуются в бимолекулярные слои. В нашей работе мы развиваем и применяем методы спектроскопии комбинационного рассеяния света для характеристики фосфолипидных мембран. В докладе представлены примеры применения этих методов для определения: состава мембран, конформационного состояния молекул, их ориентации, фазового состояния, разделения многокомпонентных мембран на сосуществующие домены разных фаз, упругих свойств мембран в терагерцовом диапазоне.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-12-00127)

ПЛ-7

КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИД – КРИСТАЛЛ

Киселев М.Г., Ходов И.А., Опарин Р.Д., Ивлев Д.В., Крестьянинов М.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

mgk@isc-ras.ru

В докладе обсуждаются конформационные равновесия ряда лекарственных соединений в насыщенном растворе сверхкритического диоксида углерода методами ЯМР, ИК спектроскопии, МД моделирования и квантово-химических расчетов. Было получено хорошее согласие в оценке долей различных конформеров методами ЯМР, ИК спектроскопии и МД моделирования. Обсуждаются причины расщепления ЯМР ^1H сигнала в области химического сдвига, соответствующего гидроксильному протону. Приводятся доказательства того, что это расщепление определяется конформационными равновесиями в сверхкритическом флюиде, что противоречит ожидаемым результатам для лабильных конформеров, т.е. молекулярных структур, имеющих время релаксации в пикосекундном интервале. Обсуждаются причины этого парадокса, приводятся аргументы в пользу связи наблюдаемого эффекта с процессом седиментации по классу универсальности Кардара-Паризи-Жанга.

CONTROLLED NANOSCALE OPTICAL HEATING THROUGH REFRACTORY THERMOPLASMONICS

Kharintsev S.S.¹, Chernykh E.A.¹, Shelaev A.V.¹, Kazarian S.G.²

¹*Department of Optics and Nanophotonics, Institute of Physics, Kazan Federal University, Kazan, Russia*

²*Department of Chemical Engineering, Imperial College London, United Kingdom*

skharint@gmail.com

This work aims at spectroscopic sensing of the glass transition temperature (T_g) of spatially confined PMMA polymers deposited on a plasmonic refractory metasurface using pump-controlled Raman thermometry [1]. The refractory metasurface design represents an array of square-shaped TiN pads on a c-Si (100) substrate, as shown in Fig. 1. The latter functions as a temperature-sensing Raman reporter. This “thermometer” was thoroughly calibrated through both a temperature-dependent anti-Stokes/Stokes ratio and the Raman peak shift by utilizing a macroscopic resistive hot plate.

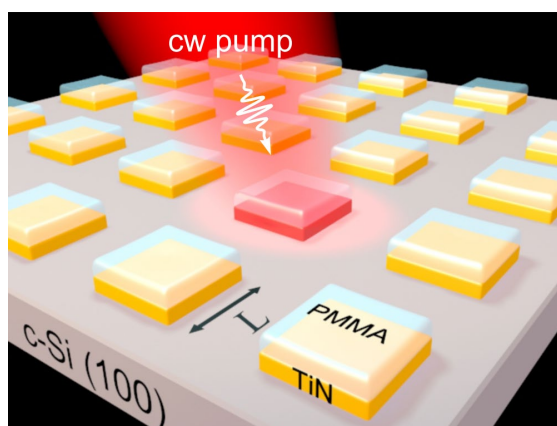


Fig. 1. Sketch of a metasurface consisting of square-shaped TiN nanoantennas on a c-Si substrate for sensing the glass transition in a PMMA polymer.

We have theoretically and experimentally investigated the optical heating of a TiN pad under cw laser illumination. FDTD/FEM simulation allows us to detect the temperature increase by 170 K using a $200 \times 200 \times 50 \text{ nm}^3$ TiN pad. We have realized that optical heating can be tuned through extruding c-Si pillars beneath the TiN pad. The longer the c-Si pillar the larger net temperature is achieved. Under cw illumination, a typical $1/r$ behavior of a temperature profile is changed by $r^{-|\gamma|}$ ($\gamma \leq 1$) that corresponds to a much less confined profile. This enables thicker polymer films to warm up or to reduce the thermal gradients. The spatial resolution in monitoring the T_g is defined by the lateral size of the TiN pad. The obtained results pave a route for designing thermoplasmonic metasurfaces able to heat up a sample of interest non-uniformly. In particular, it enables one to create a system of distributed thermal sources generating heat of different magnitudes under the given cw laser illumination. It is important to emphasize that the optical heating is made within a single TiN pad only and, therefore, the rest of the specimen remains intact. Finally, this study will benefit the development of spatially resolved spectroscopic sensing methods for 2D mapping phase transitions of heterogeneous glassy polymers and liquid crystals, polymeric

blends and 3D confined polymers

References

[1] Kharintsev S.S., Chernykh E.A., Shelaev A.V., Kazarian S.G., Nanoscale Sensing Vitrification of 3D Confined Glassy Polymers Through Refractory Thermoplasmonics // ACS Photonics 8, 5, 1477-1488 (2021).

Acknowledgements

This work was supported by grant No. 19-12-00066 of the Russian Science Foundation. we acknowledge a technical support from our industrial partners: Ostec group, ScanSens and NT-MDT. This work was done using equipment of Federal Center of Shared Facilities of Kazan Federal University.



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

УД-1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА НА V-Ti И V-CE ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ IN SITU

Чесалов Ю.А., Морозова Е.Е., Сараев А.А., Каичев В.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

chesalov@catalysis.ru

В настоящее время идея использовать возобновляемые ресурсы, в том числе биоэтанол, в химической промышленности становится популярной во всем мире. Биоэтанол может быть использован как сырье для получения различных химических продуктов. В зависимости от природы катализатора и условий проведения реакции этанол может превращаться в ацетальдегид, уксусную кислоту, бутанол или этилацетат с высокой селективностью. Одними из наиболее перспективных катализаторов окисления этанола являются нанесенные оксидные ванадиевые катализаторы. Для установления реального состояния функционирующего катализатора, исследования процессов его активации и дезактивации необходимо использовать методы и подходы, позволяющие проводить исследования в условиях, максимально приближенных к условиям каталитической реакции, в том числе при повышенных температурах и давлениях, в среде с заданным составом и др., т. е. в режиме *in situ/operando*. В настоящей работе исследован механизм окисления этанола на V-Ti и V-Ce оксидных катализаторах методом ИК спектроскопии *in situ*.

V-Ti и V-Ce оксидные катализаторы были получены пропиткой по влагоемкости носителя CeO_2 водным раствором оксалата ванадила с последующей сушкой на воздухе при 25 °C в течение 24 часов и прокалкой на воздухе при 400 °C в течение 4 часов. Концентрация ванадия в растворе подбиралась так, чтобы достичь покрытия ванадием поверхности носителя близким к теоретическому монослою.

Показано, что в присутствии O_2 в реакционной смеси продуктами окисления этанола на обоих катализаторах являются ацетальдегид, уксусная кислота, CO и CO_2 . Единственным продуктом реакции окисления этанола на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ в отсутствие кислорода в реакционной смеси является ацетальдегид. Продуктами превращения этанола на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ в отсутствие кислорода являются ацетальдегид и этилен. На обоих катализаторах, конверсия этанола в отсутствие кислорода газовой фазы существенно ниже, чем в его присутствии.

Идентифицированы основные поверхностные соединения этанола на обоих катализаторах, исследована их реакционная способность и маршруты их превращения в продукты реакции. Выявлена роль кислорода газовой фазы и катализатора в образовании поверхностных соединений и продуктов реакции. Предложена общая схема механизма превращения этанола на поверхности исследованных катализаторах. Показано что окисление этанола протекает согласно окислительно-восстановительному механизму Марса-Ван-Кревелена. Природа носителя не влияет на структуру поверхностных соединений, но влияет на их реакционную способность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

УД-2

МЕТОД ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИК СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ *IN SITU* В ИЗУЧЕНИИ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Арапова О.В., Наранов Е.Р., Бондаренко Г.Н., Максимов А.Л.

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

arapova@ips.ac.ru

ИК спектроскопия *in situ* позволяет регистрировать колебательные спектры в условиях протекания реакции. Анализ изменений компонентов реакции в зависимости от времени, температуры и других переменных дает подробную информацию о структуре промежуточных продуктов и отдельных стадиях реакции, что необходимо для подтверждения гипотез о ее механизме.

Метод высокотемпературной ИК спектроскопии диффузного отражения (ИКДО) позволяет в непрерывном режиме регистрировать ИК спектры поверхности твердого или жидкого образца в температурном интервале 25–500 °С в токе газа, пара или смеси газов и применяется для исследования каталитического превращения субстрата. Анализ ИКДО спектров катализаторов при разных температурах, а также исходных веществ на поверхности катализатора, интермедиатов и продуктов каталитической реакции является ключом к пониманию механизма реакции, а дополнение экспериментальных результатов теоретическими квантово-химическими расчетами позволяет строго его обосновать. Анализом ИКДО спектров могут быть идентифицированы и газообразные продукты каталитической деструкции исследуемого образца, адсорбированные на поверхности катализатора после реакции.

Аппаратурное оформление позволяет менять газ в течение эксперимента: например, прогревать до заданной температуры в токе инертного газа, который после регистрации изменений в ИКДО спектрах может быть заменен на воздушную среду (или другой газ). Новая газовая среда может быть сухой или влажной, которая получается путем барботирования газа через жидкий субстрат. Такие приемы позволяют спектрально исследовать и каталитическое превращение жидкого субстрата в определенном температурном интервале.

В нашей работе мы используем программируемую высокотемпературную ячейку PIKE Diffus IR, сопряженную с ИК Фурье-спектрометром VERTEX-70 (Bruker) и квантово-химическое моделирование, включающее (при необходимости) расчет теоретических колебательных спектров (метод DFT).

С помощью этого подхода, например, для цеолитов MFI был проведен расчет теоретического спектра модели (14T) цеолита MFI и выполнено отнесение полос валентных колебаний связей ОН в составе брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) разной силы, включая гидроксониевые катионы. На основании проведенной интерпретации полос от БКЦ разной силы создана и отработана на ряде цеолитных катализаторов методика количественного определения относительного содержания БКЦ разной силы, включая гидроксониевые катионы, по спектрам ИКДО прокаленных в аргоне цеолитных катализаторов. Анализ состава БКЦ различной силы позволил заключить, что активность цеолитного катализатора процесса алкилирования толуола зависит от соотношения слабых и сильных БКЦ на его поверхности. Процесс происходит одновременно и на слабых и на сильных кислотных центрах, но центры выполняют различные функции - слабые центры отвечают за стабилизирующую функцию, что

приводит к продуктам вторичного алкилирования, а сильные кислотные центры отвечают за протонирующую функцию, приводя к побочным процессам изомеризации олефинов. Супер-кислые центры (H_3O^+), наоборот, ингибируют процесс.

При изучении алкилирования толуола деценом-1 в спектрах ИКДО удалось зафиксировать интермедиаты процесса, а именно – сопряженную делокализованную двойную связь децена-1, возникающую в процессе протонирования децена, а также образующийся в ходе алкилирования *p*-замещенный децил-толуол.

Методом ИКДО изучен также процесс каталитического гидрирования гваякола и дифенилового эфира на цеолитных катализаторах структуры MFI, модифицированных Ru. В случае гваякола идентифицирован целевой продукт циклогексан с конформацией «кресло» и «ванна», а также интермедиаты процесса: метан, пирокатехин, фенол, циклогексанон. Для дифенилового эфира идентифицированы интермедиаты процесса – бензол и фенол, и целевой продукт – циклогексан.

УД-3

НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CO₂ С [C_nMIM] КАТИОНАМИ И [C₆H_nF_{5-n}BF₃] АНИОНАМИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ IN SITU НПВО-ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Шалыгин А.С.¹, Шубин А.А.¹, Приходько С.А.¹, Адонин Н.Ю.¹,

Мартьянов О.Н.¹, Казарян С.Г.^{1,2}

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Imperial College London, London, UK*

shas@catalysis.ru

Простейшее определение ионной жидкости (ИЖ) - это соль в жидком состоянии [1]. Комплексное исследование систем CO₂ - ИЖ также имеет большой потенциал в области определения, улавливания и хранения CO₂, что может помочь решить проблемы глобального потепления [2]. CO₂ привлекает все большее внимание как инфракрасный (ИК) зонд для мониторинга локальной структуры и электростатической среды или сольватации молекулярных растворителей из-за его чувствительности к химическим и электростатическим характеристикам [3].

В данной работе с помощью in situ НПВО-ИК спектроскопии было изучено взаимодействие CO₂ высокого давления с гомологическими рядами [C_nMIM] [BF₄] (n = 2, 4, 6, 8, 10) и [C₄MIM][C₆H_nF_{5-n}BF₄] (n = 0-5) ИЖ. Был проведен детальный анализ ИК спектров ИЖ и сорбированного CO₂ регистрируемых при разных давлениях CO₂ и температурах. Проведено систематическое исследование возможных межмолекулярных взаимодействий гомологического рядов ионных жидкостей с сорбированным CO₂. Впервые методом НПВО-ИК-Фурье-спектроскопии определены термодинамические параметры сорбции CO₂ в ИЖ. DFT расчеты показали возможность образования различных комплексов [CO₂...ИЖ] близкими по энергии с различным расположением CO₂ относительно ИЖ. Обнаружена корреляция между энтальпией сорбции CO₂ и волновым числом полосы ν₃ [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

Литература

- [1] T. Welton, Biophys. Rev. 2018, **10**, 691–706.
- [2] M. Aghaie, Renew. Sust. Energ. Rev. 2018, **96**, 502-525.
- [3] Kazarian S.G. et al. Chemical Communications. 2000, 2047–2048.
- [4] Shalygin A.S. et al. J. Mol. Liq. 2020, **315**, 113694.

УД-4

IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА НА Pt(111) МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ С МОДУЛЯЦИЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ

Селиванова А.В.¹, Айдаков Е.Е.^{1,2}, Демина В.Г.^{1,2}, Сараев А.А.¹, Каичев В.В.¹

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

avselivanova@catalysis.ru

В последние несколько десятилетий реакции окисления спиртов на металлических катализаторах активно исследовались различными методами колебательной спектроскопии. В основном эти исследования проводились в условиях вакуума, в то время как реальный катализ проходит при атмосферном давлении. При повышении давления во время реакции могут образовываться интермедиаты, которые не наблюдаются в условиях вакуума. Также в условиях, приближенных к реальному катализу, состояние самого катализатора может изменяться. Поэтому для исследования каталитических реакций необходимо использовать *in situ* методы в условиях максимально приближенных к реальному катализу. Одним из *in situ* методов является ИК спектроскопия с модуляцией поляризации ИК излучения (Polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy, PM IRRAS). Данный метод позволяет одновременно получать информацию о молекулах в газовой фазе и об адсорбированных молекулах на поверхности металла, таким образом идентифицировать продукты реакции и интермедиаты. Такая возможность одновременной записи двух спектров обусловлена модуляцией поляризации ИК излучения. Луч ИК излучения сначала проходит через поляризатор, который пропускает только р-поляризованное излучение (вектор электрического поля параллелен плоскости падения волны). Затем этот поляризованный луч попадает в фотоупругий модулятор, кристалл ZnSe, который позволяет менять поляризацию между р и s поляризацией с определенной частотой, с той же частотой детектор записывает сигналы от обеих поляризаций. Луч, прошедший через модулятор, падает на образец под скользящим углом, отражается от поверхности монокристалла и попадает на детектор. Сигнал от s поляризованного излучения содержит в себе информацию только о колебаниях молекул в газовой фазе, в то время как сигнал с р поляризацией дает информацию как о молекулах в газовой фазе, так и о колебаниях молекул адсорбированных на поверхности монокристаллов. Исследования каталитических реакций можно проводить с помощью этого метода в широком диапазоне давлений от сверхвысокого вакуума до атмосферного давления, в диапазоне температур от 80 до 800 К. Данный метод позволяет записывать одновременно ИК спектры молекул в газовой фазе и молекул, адсорбированных на поверхности монокристалла во время реакций окисления.

Окисление метанола и этанола на поверхности монокристалла платины Pt(111) исследовали в диапазоне температур от 300 до 500 К при разных парциальных давлениях метанола/этанола и кислорода в диапазоне от 1 до 50 мбар. Перед каждым экспериментом монокристалл платины чистился с помощью травления поверхности пучком ионов аргона с последующим нагревом до 1300 К в вакууме, охлаждением в кислороде при давлении 10^{-6} мбар и быстрым нагревом до 1100 К в вакууме. При подаче метанола и кислорода в ИК камеру при комнатной температуре на ИК спектрах газовой фазе видны полосы, которые относятся к колебаниям функциональных групп метанола. В

ходе окисления метанола ($\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2=1:10$) на поверхности монокристалла Pt(111) при увеличении температуры до 350 K и выше на ИК спектрах газовой фазы видны полосы, которые можно отнести к продуктам реакции: метилформиат и формальдегид. При нагреве до 370 K на ИК спектрах газовой фазы появляется пик CO_2 , что указывает на протекание полного окисления. На спектрах поверхности во время данной реакции наблюдаются полосы, относящиеся к карбонатам. В эксперименте с окислением этанола при соотношении 1 к 10 на поверхности платины при комнатной температуре на ИК спектрах газовой фазы наблюдаются полосы колебаний функциональных групп этанола. При нагреве монокристалла до 320 K в спектрах газовой фазы дополнительно появляются пики, относящиеся к ацетальдегиду и уксусной кислоте. На поверхности в ходе реакции появляются полосы, которые также можно отнести к карбонатам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

УД-5

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СОРБЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ, ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДОМ IN SITU НПВО ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Ковалев Е. П.¹, Шалыгин А. С.¹, Приходько С.А.¹, Адонин Н. Ю.¹,

Мартьянов О.Н.¹, Казарян С.Г.^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Imperial College London, London, UK

kovalev-e@catalysis.ru

Ионные жидкости (ИЖ) — низкотемпературные расплавы солей ($t_{пл} < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), представляющие собой особый тип функциональных материалов [1]. ИЖ обладают рядом уникальных физико-химических свойств, позволяющих рассматривать их в качестве эффективных сорбентов для селективного разделения или очистки газов [2].

Инфракрасная спектроскопия зарекомендовала себя как надежный метод исследования взаимодействий между отдельными растворителями, полимерами ионными жидкостями и газами [3–6]. Использование режима нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в ИК спектроскопии позволяет проводить измерения в режиме *in situ* при повышенных давлениях и температурах, что открывает возможность исследовать сорбцию газов ионными жидкостями, в том числе и в сверхкритических условиях [7].

Цель данной работы состоит в том, чтобы изучить процесс сорбции и взаимодействия легких углеводородов (этана, этилена и ацетилена) и гомологической серии ионных жидкостей $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{BF}_4]$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10$) методом НПВО ИК спектроскопии в режиме *in situ*.

В результате применения метода НПВО ИК спектроскопии были получены спектры жидкого этана и этилена и спектры серии ионных жидкостей с сорбированными углеводородами при вариации давления углеводородов и температуры. Сравнение НПВО ИК спектров жидких этана и этилена со спектрами сорбированных ионными жидкостями показало наличие сильных сдвигов полос колебаний характерных для сорбированных газов, что указывает на взаимодействие газов с ионными жидкостями. Стоит отметить, что в ряду $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ количество сорбированного углеводорода возрастает с увеличением длины алкильной цепи катиона, причем увеличение ненасыщенности углеводорода также приводит к увеличению сорбции. При этом сдвиги полос характерных для С-Н валентных колебаний алкильных цепей указывают на их дезагрегацию, которая усиливается с увеличением длины цепи.

Впервые были получены НПВО ИК спектры сорбированного ИЖ ацетилена в режиме *in situ*. Показано, что метод НПВО ИК-Фурье спектроскопии позволяет зафиксировать растворенный ацетилен в ионных жидкостях при атмосферном давлении.

Например, на рис. 1 представлены спектры $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ при отсутствии и под давлением C_2H_4 , а также спектр самого этилена. Наблюдается появление полосы поглощения при 955 см^{-1} , которая относится к внеплоскостным деформационным колебаниям CH_2 . Смещение положения полосы относительно чистого этилена может

свидетельствовать о взаимодействии ИЖ и сорбированного газа.

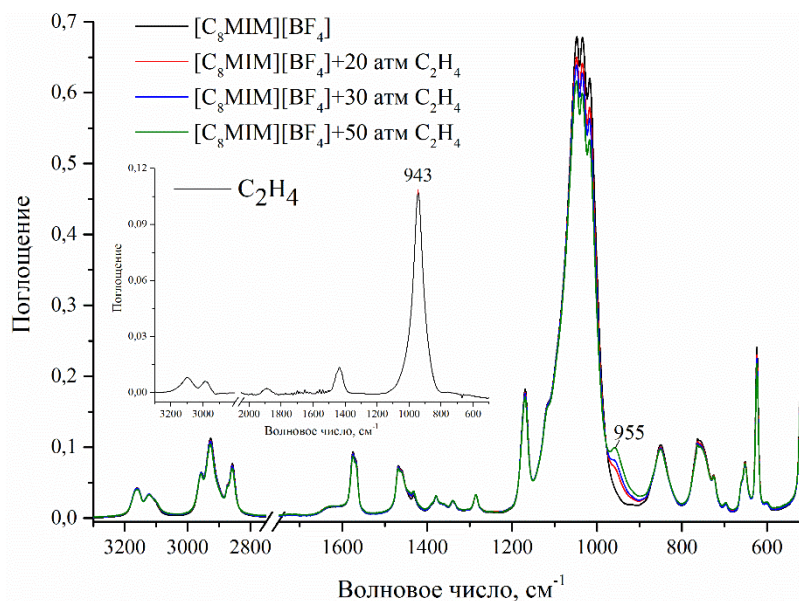


Рис. 1. НПВО-ИК спектры ионной жидкости [C₈MIM][BF₄] при 25 °С, при атмосферном и давлении C₂H₄ (20 атм, 30 атм и 50 атм) и спектр C₂H₄ (7°С и 51 атм)

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

Литература:

1. Z. Lei, C. Dai, and B. Chen, *Chem. Rev.* **114**, 1289 (2014).
2. Y. Huang, Y. Zhang, and H. Xing, *Chinese J. Chem. Eng.* **27**, 1374 (2019).
3. A. A. Gabrienko, A. V. Ewing, A. M. Chibiryayev, A. M. Agafontsev, K. A. Dubkov, and S. G. Kazarian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 6465 (2016).
4. S. G. Kazarian, B. J. Briscoe, and T. Welton, *Chem. Commun.* 2047 (2000).
5. A. S. Shalygin, N. S. Nesterov, S. A. Prikhod'ko, N. Y. Adonin, O. N. Martyanov, and S. G. Kazarian, *J. Mol. Liq.* **315**, 113694 (2020).
6. A. A. Gabrienko, O. N. Martyanov, and S. G. Kazarian, *Energy & Fuels* **30**, 4750 (2016).
7. J.-M. Andanson, F. Jutz, and A. Baiker, *J. Supercrit. Fluids* **55**, 395 (2010).

УД-6

ХИМИЧЕСКАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ИЗ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ

Нестеров Н.С.¹, Романов А.С.¹, Казарян С.Г.^{1,2}, Мартьянов О.Н.¹

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Imperial College London, London, UK*

nesterov@catalysis.ru

Разработка систем контролируемой доставки биологически активных веществ является важной задачей, решение которой позволяет получать лекарственные препараты с минимальными побочными эффектами. Одним из перспективных подходов к созданию систем контролируемой доставки биологически активных веществ является использование метода осаждения в среде сверхкритического антирастворителя для иммобилизации и диспергирования лекарственной субстанции [1,2].

В настоящем докладе представлены результаты разработки оригинального способа получения композитов на основе сульфата сальбутамола, инкорпорированного в различные матрицы-носители. Для исследования процесса высвобождения сульфата сальбутамола использовали метод ИК-Фурье спектроскопической визуализации в режиме *in situ*, который позволил получить прямую информацию о концентрации активного компонента, носителя и воды, непосредственно в процессе растворения с пространственным разрешением [3]. В частности, показано, что при использовании диоксида кремния в качестве матрицы полное растворение сальбутамола происходит за 40 минут, тогда как использование матрицы полиметилметакрилата позволяет получить композит с пролонгированным временем выхода активного вещества более 2 часов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

Литература

1. P. Franco, I. De Marco, *Processes* 2020, **8**, 938.
2. E. V. Kudryashova, I.M. Deygen, K. V. Sukhoverkov, L.Y. Filatova, N.L. Klyachko, A.M. Vorobei, O.I. Pokrovskiy, K.B. Ustinovich, O.O. Parenago, E.N. Antonov, A.G. Dunaev, L.I. Krotova, V.K. Popov, A.M. Egorov, *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2016, **10**, 1201.
3. J.A. Kimber, S.G. Kazarian, F. Štěpánek, *Powder Technol.* 2013, **236**, 179.

УД-7

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ТИОФЕНОЛА НА НИКЕЛЕ РЕНЕЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Филиппов А.А., Чибиряев А.М., Якушкин С.С., Мартьянов О.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

philippov@catalysis.ru

Несмотря на то, что никель Ренея практически не находит применения в промышленных процессах, этот катализатор широко используется в органическом синтезе [1,2]. В последние годы новой нишей для никеля Ренея стали реакции переноса водорода (РПВ), в которых катализатор демонстрирует существенную активность даже при низких температурах. Например, в одной из недавних работ было показано, что нафталин и бифенил могут быть восстановлены до тетралина и циклогексилбензола, соответственно, даже в кипящем 2-PrOH за несколько часов [3]. Сходные результаты были получены для соединений, содержащих С=О связи [4].

Одной из важных особенностей работы с никелем Ренея является его низкая термическая стабильность и чувствительно к окислителям, включая кислород воздуха. В связи с этим к данному катализатору практически не применимы стандартные методы исследования числа активных центров, основанные на адсорбции СО или Н₂ [5,6]. В нашей работе для определения числа активных в РПВ центров на поверхности никеля Ренея был использован метод титрования каталитическим ядом, роль которого выполнял тиофенол. Помимо того, что тиофенол демонстрирует сильный отравляющий эффект, размер этой молекулы близок к размеру камфоры, использовавшейся в качестве модельного субстрата для РПВ. Таким образом, среди большого количества использованных нами ядов выбор был сделан в пользу ароматического тиола [7].

Одним из ключевых методов определения связанного с поверхностью никеля Ренея тиофенола стала ИК-спектроскопия. В первую очередь в режиме НПВО было показано, что никель быстро связывает тиофенол из его раствора в 2-пропанол. На рисунке 1А хорошо видно, что полосы 735 см⁻¹ и 688 см⁻¹, соответствующие тиофенолу, быстро уменьшаются после добавления в раствор суспензии никеля Ренея.

Также в просвечивающем режиме нами были исследован образец никеля Ренея отравленный тиофенолом (рисунок 1В). Несмотря на низкую интенсивность сигнала и темный цвет самого образца, затрудняющего получение качественного спектра, нам удалось обнаружить полосу 735 см⁻¹, соответствующий тиофенолу. Таким образом, полученный результат свидетельствует о быстром образовании прочной связи между тиофенолом и никель Ренея.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

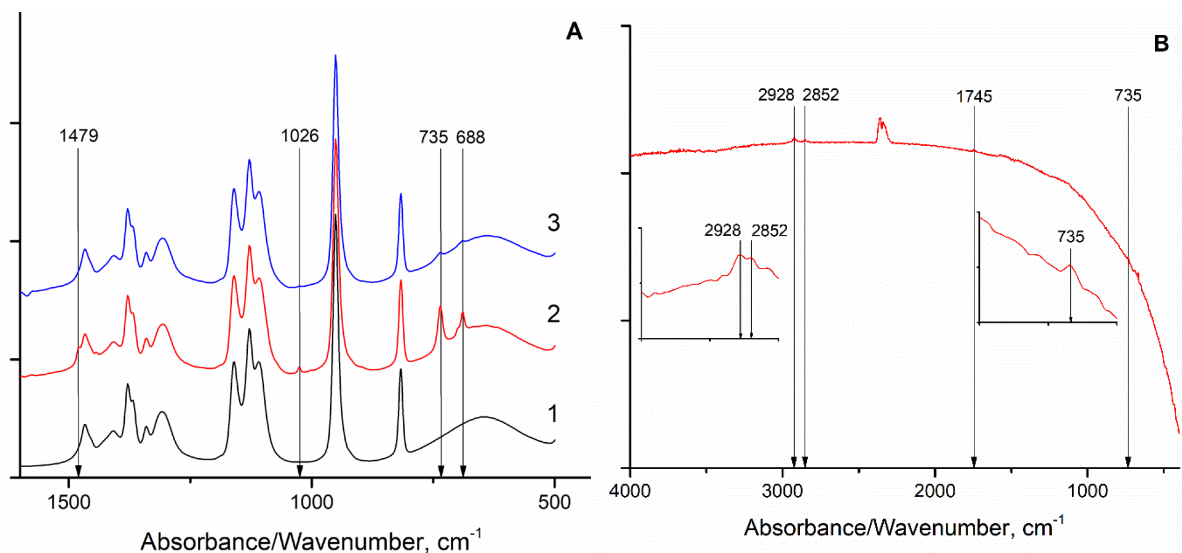


Рис. 1. А: НПВО ИК спектры чистого 2-пропанола (**1**), 2-пропанол + тиофенол (10 %) (**2**), 2-пропанол + тиофенол (10 %) + никель Ренея (**3**). В: спектр отравленного тиофенолом никеля Ренея, полученный в просвечивающем режиме.

Литература

1. P. Ferrini, R. Rinaldi. *Angew Chemie - Int Ed* 2014, **53**, 8634.
2. R. C. Mebane, K. L. Holte, B. H. Gross. *Synth Commun.* 2007, **37**, 2787.
3. A. A. Philippov, A. M. Chibiryayev, O. N. Martyanov. *Catal Today.* 2020, in press.
4. A. A. Philippov, A. M. Chibiryayev, O. N. Martyanov. *Mendeleev Commun.* 2019, **29**, 380.
5. M. Li, H. Amari, A. C. van Veen. *Appl. Catal. B Environ.* 2018, **239**, 27.
6. A. Kokka, T. Ramantani, A. Petala, P. Panagiotopoulou. *Catal. Today.* 2020, **355**, 832.
7. A. A. Philippov, A. M. Chibiryayev, S. S. Yakushkin, A. Y. Gladky, O. N. Martyanov. *Appl Catal A Gen.* 2021, **617**, 118115.

УД-8

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ В ПОТОКЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ С МАТРИЧНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ В РЕЖИМЕ *in situ*

Якушкин С.С., Шалыгин А.С., Мартьянов О.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

stas-yk@catalysis.ru

Тяжелая нефть – это высоковязкая и плотная разновидность нефти, отличающаяся высоким содержанием смол и асфальтенов, которые склонны к агрегации и образованию нерастворимых осадков в процессах добычи, перекачки и переработки, что существенно осложняет работу с тяжелыми нефтями [1]. Одним из перспективных методов для исследования асфальтенов и тяжелых нефтей является метод ИК-Фурье спектроскопии с матричным детектированием [2,3].

В данной работе приведены результаты исследования процесса взаимодействия нефти и раствора асфальтенов с потоком углекислого газа при давлении до 75 атм и температуре до 40°C в том числе в сверхкритических (СК) условиях. Согласно данным ИК-Фурье спектроскопии с матричным детектированием *in situ*, в потоке СК-CO₂ наблюдается образование осадков асфальтенов на поверхности детектора.

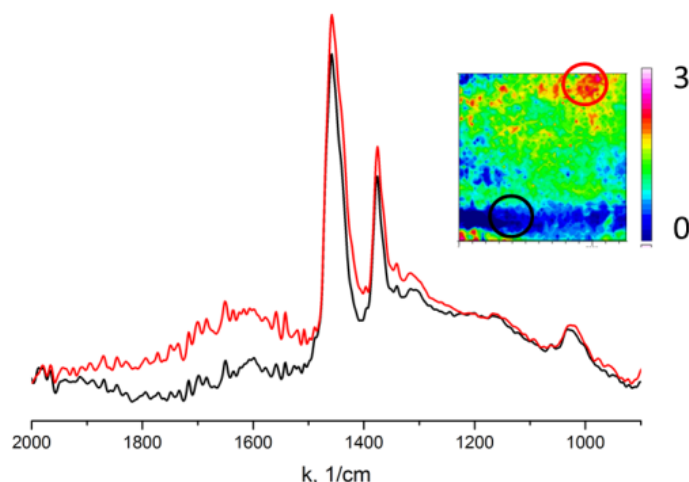


Рис. 1. ИК-спектры характерных областей осадка, образовавшегося на поверхности спектрометра при взаимодействии нефти с потоком СК-CO₂ в течение 3 часов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

Литература

1. A. Mai, J. Bryan, N. Goodarzi, and A. Kantzas, J. Can. Pet. Technol. **48**, 27 (2009).
2. A. A. Gabrienko, O. N. Martyanov, and S. G. Kazarian, Energy & Fuels **30**, 4750 (2016).
3. A. A. Gabrienko, E. V. Morozov, V. Subramani, O. N. Martyanov, and S. G. Kazarian, J. Phys. Chem. C **119**, 2646 (2015).

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА РМ IRRAS ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕХАНИЗМОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РЕЖИМЕ OPERANDO

Селиванова А.В., Демина В.Г., Сараев А.А., Каичев В.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

vvk@catalysis.ru

В последние годы метод ИК-спектроскопии отражения-поглощения с модуляцией поляризации инфракрасного излучения (Polarization Modulation InfraRed Reflection Absorption Spectroscopy, РМ IRRAS) становится все более популярным. Несомненным достоинством метода является высокая поверхностная чувствительность, что позволяет применять его для изучения адсорбции, реакций на поверхности гетерогенных катализаторов, а также других явлений на границе раздела фаз – твердое тело-газ или твердое тело-жидкость [1-3]. Особенностью реализации метода РМ IRRAS является необходимость проведения исследований на атомно-гладких поверхностях проводящих твердых тел, так как регистрируется отраженный от поверхности пучок поляризованного ИК излучения. Для обеспечения высокой поверхностной чувствительности пучок ИК излучения падает на поверхность под скольльзящим углом. При записи спектров происходит модуляция поляризации ИК излучения с помощью фотоупругих модуляторов, как правило, на основе кристаллов ZnSe. Спектры, записанные в s-поляризованном излучении, т.е. когда вектор электрического поля параллелен поверхности, при скольльзящем падении ИК излучения на образец содержат информацию преимущественно о поглощении газовой фазы. Спектры, записанные в р-поляризованном излучении, содержат информацию о поглощении, как адсорбированных частиц, так и молекул в газовой фазе. Соответственно, анализируя разностные интерферограммы ($R_p - R_s$) можно получать информацию о поглощении только в адсорбционном слое, при давлении порядка нескольких мбар суммарный сигнал ($R_p + R_s$) содержит преимущественно информацию о газовой фазе (считается, что вклад от поглощения адсорбированных частиц пренебрежимо мал).

В докладе представлены результаты исследования адсорбции метанола, этанола, пропанола и других молекул на поверхности металлов, а также результаты исследования реакций окисления спиртов на поверхности Pt(111) и Ag(110). Продемонстрированы возможности метода РМ IRRAS и особенности его применения в гетерогенном катализе. Показано, что метод позволяет одновременно определять основные реакционные интермедиаты, адсорбированные на поверхности катализатора, и концентрацию продуктов и реагентов в газовой фазе, тем самым получать информацию о механизме протекающих гетерогенных каталитических реакций в режиме operando.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

Литература

1. G.A Rupprechter, *Adv. Catal.*, 2007, **51**, 133.
2. V.V. Kaichev, A.V. Selivanova, A.M. Tsapina, A.A. Saraev, V.I. Bukhtiyarov, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 7259.
3. A.V. Selivanova, A.M. Kremneva, A.A. Saraev, V.V. Kaichev, V.I. Bukhtiyarov, *Appl. Surf. Sci.*, 2021, **535**, 147717.

УД-10

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНОЙ АДсорбЦИИ МЕТАНОЛА НА Pd(111) МЕТОДОМ PM IRRAS

Кремнева А.М., Селиванова А.В., Сараев А.А., Дёмина В.Г., Каичев В.В.,
Бухтияров В.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

amtsapina@catalysis.ru

Метанол является промежуточным продуктом в химической промышленности, а также служит потенциальным будущим энергоносителем. Особое внимание уделяется изучению процессов, протекающих на поверхности модельных катализаторов, одним из которых является адсорбция метанола. Для получения наиболее полной информации о структуре адсорбированных слоев и межмолекулярных взаимодействиях следует использовать современные методы. Например, метод колебательной спектроскопии с модуляцией поляризации инфракрасного излучения (PM IRRAS) в режиме *in situ* позволяет получить информацию отдельно о составе адсорбированных молекул и газовой фазы непосредственно в ходе протекания реакций, что позволяет приблизиться к реальным условиям. В данной работе исследование адсорбции метанола, определение структуры и стабильности хемосорбированных комплексов на поверхности модельного катализатора Pd(111) было проведено методом *in situ* PM IRRAS при температурах от 80 до 120 К [1]. Было установлено, что адсорбция при 80–90 К приводит к образованию аморфного слоя конденсированного метанола. При нагреве до 100 К происходит упорядочение его структуры за счет образования длинных цепочек (CH₃OH)_n, характерных для α-фазы твердого метанола. Адсорбция метанола непосредственно при 100 К приводит к образованию хорошо кристаллизованной конденсированной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876. Эксперименты проводились на базе коллективного исследовательского центра «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа им. Г.К. Борескова.

Литература

1. A. V. Selivanova, A. M. Kremneva, A. A. Saraev, V. V. Kaichev, V. I. Bukhtiyarov, *Applied Surface Science* 2021, **535**, 147717.

УД-11
OPERANDO DRIFT ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА НА
НАНЕСЕННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Сараев А.А.¹, Семушев С.Н.², Каичев В.В.¹

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, д.2*

asaraev@catalysis.ru

Эпокси́дирование пропи́лена в пропиленоксид (ПО) является одной из наиболее важных реакций в химической промышленности, поскольку синтез ПО один из самых крупнотоннажных процессов, т.к. ПО широко используется для производства пропиленгликолей, простых полиэфирполиолов, полиуретана, поверхностно-активных веществ и других коммерческих продуктов. Газофазное эпокси́дирование пропи́лена до ПО молекулярным кислородом – это одностадийный экологически чистый химический процесс, который в последние годы привлекает большое внимание. Катализаторы на основе серебра (наночастицы серебра, нанесенные на оксидный носитель) обеспечивают высокую конверсию пропи́лена с селективностью по ПО, достигающей 83 % [1]. Катализаторы Ag/TiO₂ и Ag/Al₂O₃ с различным размером кристаллитов Ag были исследованы методом DRIFTS в газофазном эпокси́дировании пропи́лена до ПО молекулярным кислородом. Эксперименты operando DRIFTS проводили на Фурье-ИК спектрометре Bruker Vertex 80v с высокотемпературной реакционной ячейкой DRIFTS (Harrick Scientific Products, Inc.), ячейка позволяет варьировать температуру системы в широком диапазоне от 20 до 800°C. ИК-спектры регистрировали с разрешением 4 см⁻¹ с помощью кадмий-ртуть-теллурического детектора. Для анализа газовой фазы использовали Фурье-ИК спектрометр Bruker ALPHA II с газовой кюветой (оптический путь 5 м). Было показано, что при температуре выше 125 °C идет образование ПО, на что указывает наличие пиков в районе 1556, 1388, 1354 и 1322 см⁻¹ в спектрах DRIFTS, которые можно отнести к ПО [2,3]. В работе обсуждается механизм реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

Литература:

1. S. Ghosh, S.S. Acharyya, R. Tiwari, B. Sarkar, R.K. Singha, C. Pendem, T. Sasaki, R. Bal, *ACS Catal.* 2014 **4** 2169.
2. Lei Y., Mehmood F., Lee S., Greeley J., Lee B., Seifert S., Winans R.E., Elam J.W., Meyer R.J., Redfern P.C., Teschner D., Schlogl R., Pellin M.J., Curtiss L.A., Vajda S. *Science* 2010 **328** 224.
3. Chen S., Li D., Cao T., Huang W. *JPCS* 2020 **124** 15264

УД-12

IN SITU/OPERANDO FTIR ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Паукштис Е.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

pau@catalysis.ru

В докладе представлены результаты in situ/operando исследований методом ИК-Фурье спектроскопии селективной адсорбции толуола из влажного потока на гидрофобных деалюминированных цеолитах структуры ZSM-5 и ключевых стадий механизма гидрирования карбоновых кислот на катализаторе Pt/Re/TiO₂.

Селективная адсорбция толуола изучалась в проточной установке при комнатной температуре с последующей термодесорбцией в области температуры 25-250 °С. Использование ИК спектроскопии в качестве анализатора позволило в одном эксперименте мониторить адсорбцию воды и толуола. Установлено, что в цеолитах скорость адсорбции воды и толуола лимитируется входом в каналы цеолитов, в которых находятся силанольные гнезда, содержащие слабокислотные ОН группы. Ионный обмен этих групп на катионы калия приводит к увеличению скорости диффузии толуола и воды в каналы цеолита.

Механизм гидрирования карбоновых кислот был исследован на примере уксусной кислоты. Эксперименты выполнены в проточных и статических условиях при 200 °С. Установлено, что на катализаторе Pt/Re/TiO₂ реакция протекает через стадию гетеролитической диссоциации молекул водорода с образованием гидридов платины. Показано, что гидрирование протекает путем присоединения гидрид-иона к слабосвязанной молекулярно-адсорбированной кислоте. Скорость гидрирования на поверхности, измеренная методом ИКС, близка к скорости каталитической реакции. Это доказывает, что ключевой стадией реакции является присоединение гидрид-иона к карбоксильной группе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

УД-13

ДЛИНА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ – КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ КРИТЕРИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ ИК-СПЕКТРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Козлов Д.В., Селищев Д.С., Люлюкин М.Н., Бесов А.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

kdv@catalysis.ru

В настоящее время инфракрасная спектроскопия является важнейшим методом исследования как состава поверхности твердых тел, так и состава газовой фазы. Этот метод наилучшим образом подходит для задач мониторинга газов, поскольку FTIR спектроскопия очень быстрый и недорогой метод. Использование многопроходных газовых ячеек позволило снизить пределы обнаружения еще на 2-3 порядка, вплоть до значений 10^{-8} - 10^{-9} атм. Сегодня FTIR спектрометр, оснащенный многопроходной газовой ячейкой, является мощным газоанализатором для рутинных измерений.

Одномерный количественный анализ в ИК-спектроскопии требует выделения индивидуальных полос поглощения компонентов, которые не должны пересекаться с полосами поглощения других компонентов. Однако, водяной пар и CO_2 имеют интенсивные полосы поглощения в широком ИК - диапазоне, что создает проблемы идентификации других компонент газозодушных смесей, так как маскирует их.

Например, водяной пар дает широкий линейчатый спектр поглощения в диапазоне 1200 - 1900 см^{-1} , препятствуя определению линий поглощения NO_x , CO , а также многих органических соединений. Концентрации водяного пара и CO_2 могут изменяться в ходе кинетических экспериментов, приводя к разбалансировке спектров и появлению полос поглощения в отрицательной области. В результате приходится каждый экспериментальный спектр оптимизировать в «ручном» режиме, а поскольку в кинетических экспериментах могут получаться сотни спектров, необходим простой способ быстрого спектрального вычитания с подбором оптимальных коэффициентов для минимизации влияния спектров воды, CO_2 или других мешающих компонент.

В связи с этим в ИК СО РАН разработан новый метод спектрального вычитания. Метод основан на минимизации длины спектральной линии, которая получается в результате вычитания из экспериментального спектра многокомпонентной смеси $S(\omega_i)$ спектра индивидуального компонента газовой смеси $F(\omega_i)$ (воды, CO_2 и т.д.). При этом критерием оптимальности вычитания спектров является минимум длины результирующей спектральной линии $D(\omega_i) = S(\omega_i) - k * F(\omega_i)$, вычисляемой по формуле $L(k) = \sum_{i=n}^{i=m} \sqrt{(\omega_{i+1} - \omega_i)^2 + (D(\omega_{i+1}) - D(\omega_i))^2}$ в заданном диапазоне волновых чисел от ω_n до ω_m [1]. При этом находят коэффициент k_{min} , соответствующий минимуму функции $L(k)$. На Рис. 1 показан результат применения этого метода для расчета содержания NO_x во влажном воздухе.

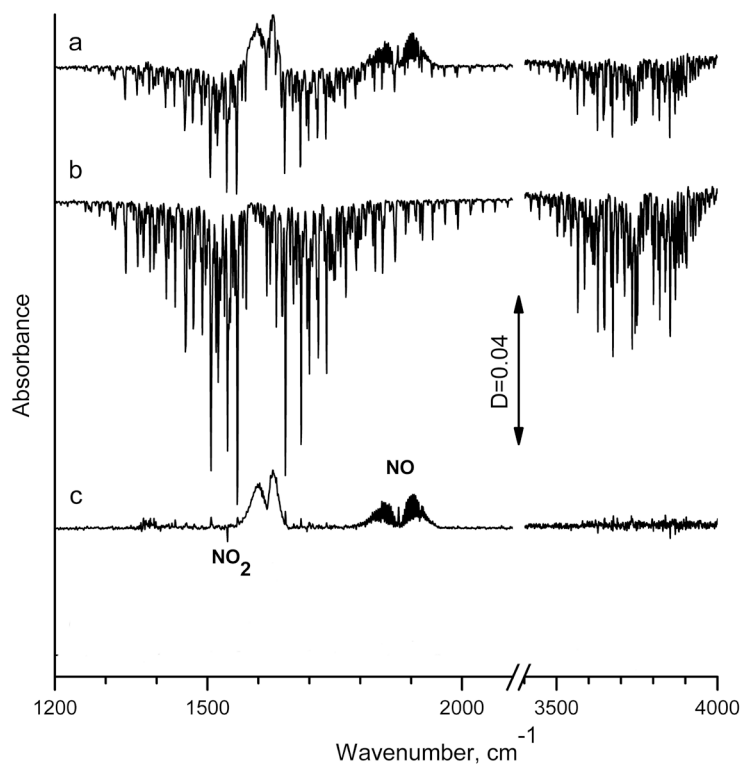


Рис. 1. Экспериментальное измерение концентраций NO и NO₂ во влажном воздухе. (a) спектр воздушной смеси содержащей смесь NO_x; (b) инвертированный ИК-спектр влажного воздуха; (c) – разностный спектр, полученный путем минимизации длины спектра, полученного вычитанием спектра (b) из спектра (a). Минимум длины спектра наблюдается при значении коэффициента $k_{\min}=0,45$.

Разработанный метод по объему вычислений в 10 раз менее трудоемок, чем метод, основанный на минимизации энтропии результирующего спектра [2]. На его основе был запатентован алгоритм [3], а сам способ широко используется исследователями при расчетах результатов кинетических экспериментов с применением метода FTIR.

Литература:

1. Kozlov D., Besov A., Appl. Spectrosc. 65(8), 918 (2011).
2. L. Chen, M. Garland, Appl. Spectrosc. 56, 1422 (2002)
3. Козлов Д.В., Бесов А.С., Селищев Д.С., Коровин Е.Ю. Программа автоматической обработки ИК-спектров Difference, RU2015662630 (2015)

УД-14

**НОВАЯ МЕТОДОЛОГИЯ РЕГИСТРАЦИИ ИК-СПЕКТРОВ
СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Глазнева Т.С.¹, Паукштис Е.А.¹, Ковалев Е.В.¹, Казарян С.Г.²

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Imperial College London, London, UK*

glazn@catalysis.ru

Стекловолоконные материалы используются в катализе в качестве носителей для активных компонентов в течение нескольких десятилетий. Уникальность этих каталитических систем заключается в том, что для них оказались неприменимы традиционные методы регистрации ИК-спектров из-за кристаллизации стекловолокна при механическом воздействии. Применение неразрушающих методов анализа – ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО) или нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) – также представляет сложности в связи с искажением спектральных полос в ИКСДО из-за высокого поглощения и наложения зеркального отражения или небольшой глубины проникновения луча в образец в методе НПВО. В данной работе мы предлагаем новый подход к ИК-спектроскопическому анализу стекловолоконных материалов с использованием зеркальной подложки, что позволяет минимизировать зеркальное отражение от поверхности образца и регистрировать свет, проходящий через образец. Исследования проводились для цеолита ZSM-5, трех образцов стекловолоконных материалов различного химического состава: Al-Si, Zr-Si и стекловолокна, содержащего редкоземельные металлы. Разработанная методика применена для Pt-содержащего катализатора на основе Zr-Si стекловолокна, содержащего в своем объеме 0.02 мас.% платины. Катализатор исследовали до и после испытаний в реакции окисления SO₂. Использование разработанной методики позволило впервые идентифицировать сульфатные соединения, образующиеся в стекловолокнах в процессе реакции окисления SO₂. Разработанная методика может быть применена для ряда исследовательских образцов, которые трудно анализировать традиционными методами ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

УД-15

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ РЕАКЦИИ БЕЗВОДОРОДНОГО ГИДРИРОВАНИЯ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

Кожевников И.В., Чибиряев А.М., Мартьянов О.Н.

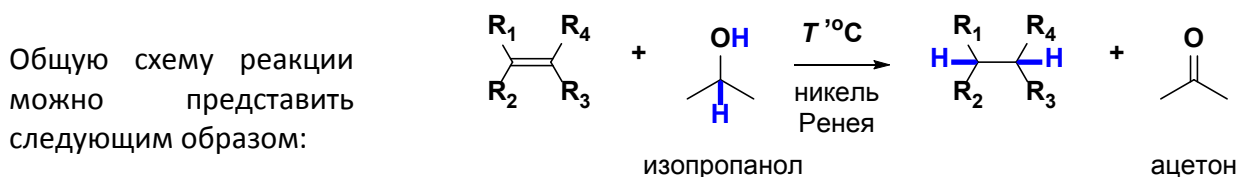
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

kiv@catalysis.ru

Одной из уникальных и востребованных особенностей метода ИК-спектроскопии является его высокая чувствительность по отношению ко многим функциональным группам органических молекул. Это даёт в руки исследователей очень мощный инструмент по мониторингу в режиме *in situ* разнообразных химических превращений, отслеживая в режиме реального времени разрушение исходных и образование новых функциональных групп органических соединений, таким образом контролируя с помощью метода FTIR течение органической реакции и получая актуальную информацию о кинетике процесса, об образовании промежуточных соединений реакции и пр.

Метод FTIR может быть успешно применён не только для идентификации компонентов реакционной системы, но и для их количественного определения. Обязательными условиями этого являются высокая интенсивность выбранной характеристической полосы компонента, мониторинг которой ведётся, и, по возможности, её индивидуальный характер (отсутствие наложения с другими полосами). Параллельно всегда применяется альтернативный аналитический метод, позволяющий установить строгую корреляцию между интенсивностью характеристической полосы в ИК-спектре и концентрацией детектируемого компонента в реакционной смеси (например, ЯМР-спектроскопия, [1]).

В настоящей работе метод ИК-Фурье спектроскопии среднего ИК-диапазона был применён для мониторинга в режиме *in situ* родственных реакций безводородного гидрирования ряда олефинов и ароматических углеводородов и оценки концентраций основных компонентов реакционных смесей. Все реакции были проведены в проточном режиме при температуре 80–120°C и давлении до 30 атм. В качестве донора водорода использовался спирт изопропанол, а катализатором выступал классический никель Ренея.



Для определения количественных оценок конверсии исходных веществ и выхода целевых продуктов мы применили нестандартный подход: отслеживали с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии в кювете проточного типа изменения концентраций не целевых соединений, а сопутствующих – изопропанола и ацетона. Вынужденность применения именно такого подхода заключалась в слабой интенсивности в ИК-диапазоне характеристических полос исходного субстрата и конечного продукта.

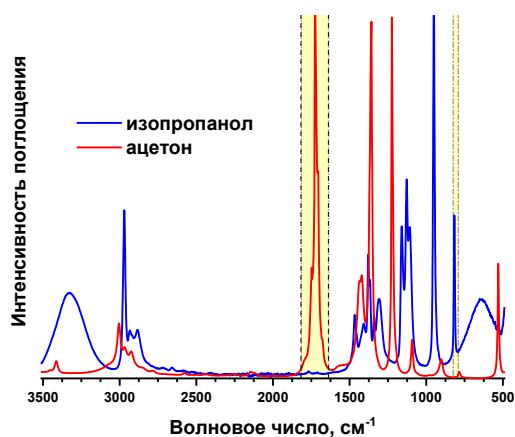


Рис. 1. ИК-спектры изопропанола (синий) и ацетона (красный). Жёлтым выделены диапазоны неперекрывающихся пиков.

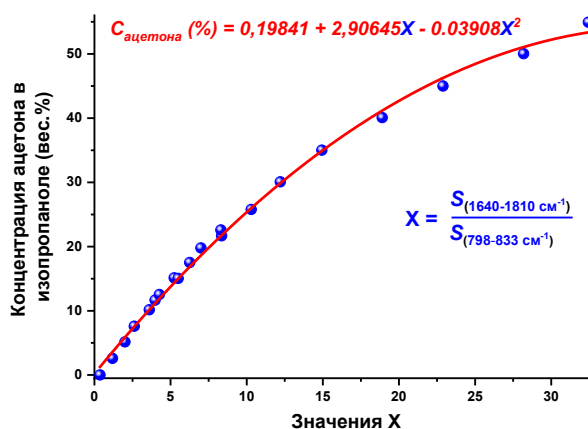


Рис. 2. Калибровочная кривая для растворов ацетона в изопропанолe.

Для реализации такого подхода мы изучили спектры чистых жидкостей (изопропанола и ацетона) и выбрали приемлемые ИК-диапазоны детектирования (полосы жёлтого цвета на ИК-спектрах, Рис. 1). Для верификации количественных данных, полученных методом ИК-Фурье-спектроскопии, была построена калибровочная кривая (Рис. 2), выполненная с применением гравиметрического и хромато-масс-спектрометрического анализов. В результате проделанной работы было показано и доказано, что в выбранных реакционных условиях наблюдается строгая количественная корреляция между соотношениями изопропанол/ацетон и субстрат/продукт в реакции безводородного гидрирования. Предложенный подход может быть использован для других химических реакций, реализованных в проточном режиме.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

Литература

1. Y. Chae, S. Min *et al.*, *Anal. Chem.* 2021, **93**, 2106.

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF COMPOSITES BASED ON GRAPHITIC CARBON NITRIDE AND SOLID SOLUTIONS OF CADMIUM AND ZINC SULFIDES FOR THE PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION UNDER VISIBLE LIGHT

Zhurenok A.V.¹, Kozlova E.A.^{1,2}

¹ Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

angelinazhurenok@gmail.com

Photocatalysis is one of the currently relevant methods for the hydrogen production [1]. The main factor constraining the development of this process is the absence of active photocatalysts activating in visible light. Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) is one of the most interesting materials for the photocatalytic water splitting but despite a large number of advantages $g\text{-C}_3\text{N}_4$ has one significant disadvantage — fast recombination of charges on the catalyst surface. To provide spatial separation of photogenerated charges, composite semiconductor materials are created [2]. The aim of this work was to synthesize and characterize highly active complex photocatalysts based on composite materials $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, as well as to understand the role of Pt and the type of implemented heterojunctions.

Two schemes for the synthesis of photocatalysts based on $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ and Pt have been proposed. In the case of Scheme 1, 1 wt. % Pt was deposited on the prepared $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples by the impregnation method. The required amount of according compounds Cd and Zn was added to the 1% Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ suspension in the case of Scheme 2.

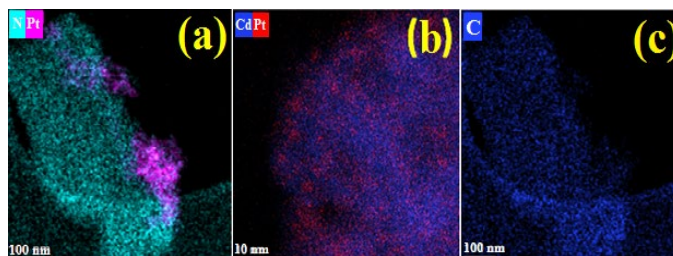


Fig. 1. Elemental mapping of (a-c) of the photocatalyst synthesized according to Scheme 1 — 1% Pt/20% $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4$

It was shown in Figures 1 that in the case of Scheme 1 small Pt particles are deposited onto the surface of solid solutions of Cd and Zn sulfides.

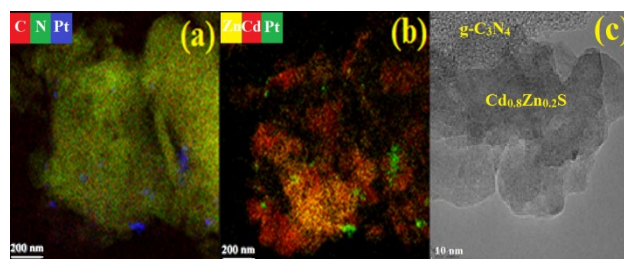


Fig. 2. Elemental mapping (a-b) and HRTEM image (c) of the photocatalyst synthesized according to Scheme 2 — 20% $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/1\% \text{Pt}/g\text{-C}_3\text{N}_4$

For the case of Scheme 2, enlarged platinum clusters are located at the interface between $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and solid solutions of Cd and Zn sulfides (fig. 2).

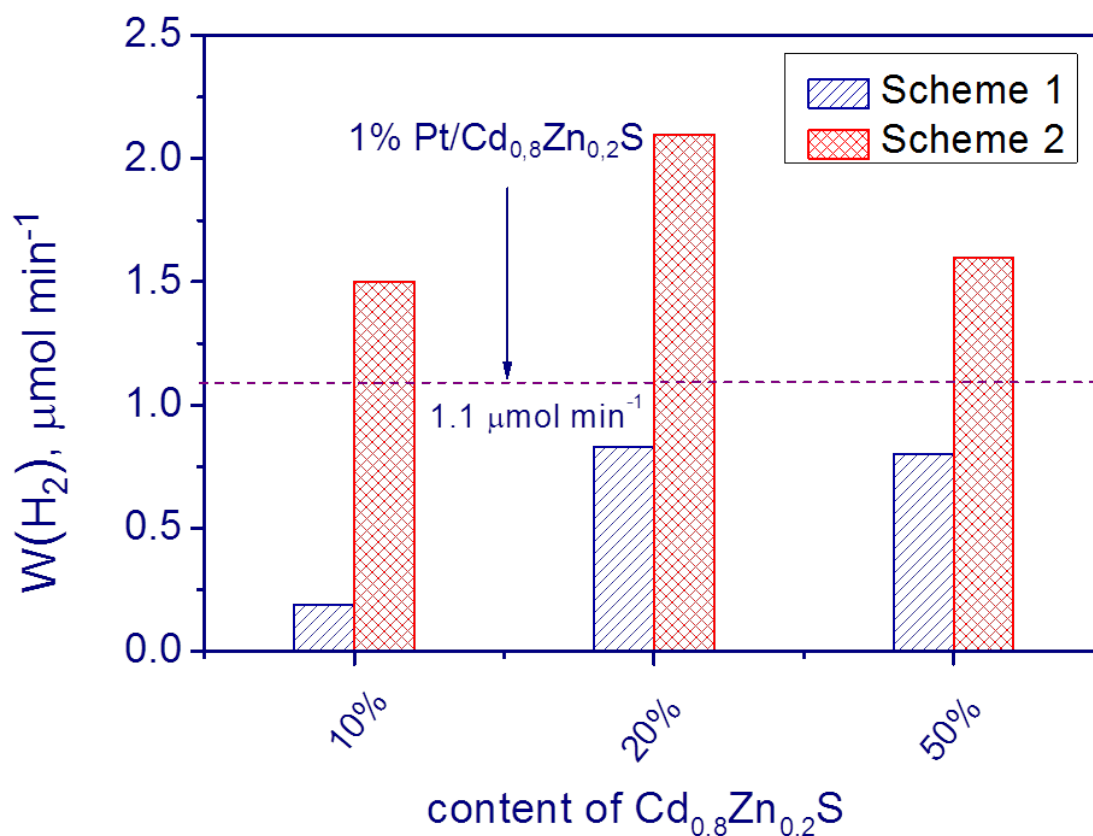


Fig. 3. The activity of the photocatalysts synthesized according to Scheme 1 — 1% Pt/10-50% Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/g-C₃N₄ and Scheme 2 — 10-50% Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/1% Pt/g-C₃N₄

The activity of all photocatalysts according to Scheme 2 was much higher than that of the photocatalysts according to Scheme 1. The 20% Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/1%Pt/g-C₃N₄ sample showed the maximum H₂ evolution rate equal 2.5 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹ with apparent quantum efficiency equal to 6.0%. Analyzes confirmed the assumption that the mechanism of interphase heterojunctions according to the Z-scheme is most likely realized for more active photocatalysts, while photocatalysts with low activity are characterized by type II heterojunctions.

References

- [1] E.A. Kozlova, V.N. Parmon, *Russ. Chem. Rev* 2017, **86**, 870.
 [2] H. He, J. Cao, M. Guo, H. Lin, J. Zhang, Y. Chen, S. Chen, *Appl. Catal. B* 2019, **249**, 246.

Acknowledgements

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant 20-30-70086.

УД-17

**THE NATURE OF OXYGEN SPECIES ACTIVATING OXIDATIVE COUPLING OF
METHANE ON La_2O_3**

Evgeny Vovk, Xiaohong Zhou, Yong Yang

ShanghaiTech University, Shanghai

The catalyst activity in OCM reaction is correlated with specific surface oxygen O^* species on the *in situ* cleaned La_2O_3 surface. However, the nature of this species responsible for methane activation as well as the reaction pathway are not clear yet. Strongly bonded surface OH species formed on the catalyst surface during reaction may play an important role in the mechanism of OCM reaction. To elucidate the nature of O^* species *in situ* IR and XPS are taken at the reaction temperatures up to 800 °C. IR results clearly demonstrate decomposition of surface OH species at temperatures higher 500°C excluding its direct participation in the reaction mechanism. The O^* species reactivity to OCM related compounds, both oxidants and reductants, is tested indicating that the O^* sites is an intrinsic surface structure. The detailed analysis analysis confirms that the oxygen in the O^* species has a formal oxidation state of -1, indicating it as peroxide. Thus, the combined utilization of *in situ* IR and XPS methods first time provides experimental evidence that a peroxide in near surface region of La_2O_3 is an OCM active catalytic center.

УД-18

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ ИКС и ЭСДО СОРБЦИИ АММИАКА НА Cu-ZSM-5 и РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЕГО АДсорБИРОВАННЫХ ФОРМ К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ С NO/O₂

Яшник С.А., Исмагилов З.Р.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

yashnik@catalysis.ru

Селективное каталитическое восстановление NO_x аммиаком, эффективно и селективно протекающее с участием Cu-центров Cu-замещенных цеолитов, детально изучается в силу его практической значимости для систем очистки отработанных газов дизельных двигателей. Научные исследования в области Cu-цеолитов нацелены не только на решение вопросов, связанных с необходимостью улучшения каталитических свойств, но и на выявление природы каталитически активных центров и механизма протекания реакции.

Известно, что аммиак адсорбируется на поверхности Cu-ZSM-5 в нескольких формах, образуя аммиачные комплексы с изолированными [1] и мостиковыми оксоцентрами [2] ионов Cu²⁺/Cu⁺ и NH₄⁺-форму с протонными центрами цеолита [3] и [Cu(OH)]⁺ [4,5]. Комплексы [Cu(NH₃)_m]ⁿ⁺ могут формироваться и сохраняться на поверхности Cu-ZSM-5 вплоть до температур 200 °C [5, 6].

Адсорбированные формы аммиака различаются по реакционной способности. Низкотемпературные формы [Cu(OH)(NH₃)_n]⁺ и [(NH₃)_nCuOCu(NH₃)_n]²⁺ реагируют с газообразным NO (рис.1a) с выделением N₂ и H₂O. Прочносвязанная и менее реакционно-способная, чем [Cu(NH₃)_n]²⁺ [3,7], NH₄⁺-форма, взаимодействует с NO(NO₂) и O₂ (рис.1b) с образованием не только N₂, но и NO и N₂O при повышенных температурах.

По данным DRIFTS, [Cu(OH)]⁺ и [Cu(OH)Cu]³⁺ активны в адсорбции NH₃ даже при 200 °C (3650 см⁻¹, рис.2, 1). При контакта с газообразным NO, центры [(NH₃)_nCu(OH)]⁺ и [Cu(OH)...(NH₃)]⁺, сформировавшиеся в насыщенном аммиаком образце превращаются в активный интермедиат [Cu⁺(NH₂NO)] (1520-1575 см⁻¹). При взаимодействии с NO₂ (в том числе, образовавшегося из NO+O₂), образуется активный комплекс [Cu(NH₃)(NO₂)]²⁺ (1650-1670 см⁻¹). Оба интермедиата селективно разлагаются до N₂ и воды. Кроме того, [Cu(OH)]⁺ центры снова регенерируются при разложении нитро-аммиачного комплекса Cu(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390010-7).

Литература

1. W.B. Williamson, J.H.Lunsford, *J. Phys. Chem.* 1976, **80**, 2664.
2. T. Komatsu, M. Nunokawa, S. Moon, et.al. *J. Catal.* 1994, **148**, 427.
3. H. Zhu, J. H. Kwak, C. H.F. Peden, J. Szanyi, *Catal. Today* 2013, **205**, 16.
4. C. Paolucci, A.A. Parekh, I. Khurana, et.al., *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 6028.
5. S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, *Appl. Catal. A*, 2021, **615**, 118054
6. S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, *Top. Catal.*, 2019, **62**, 179.
7. S.Y. Chung, B.S. Kim, S.B. Hong, et. At. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000, **130**, 1511.

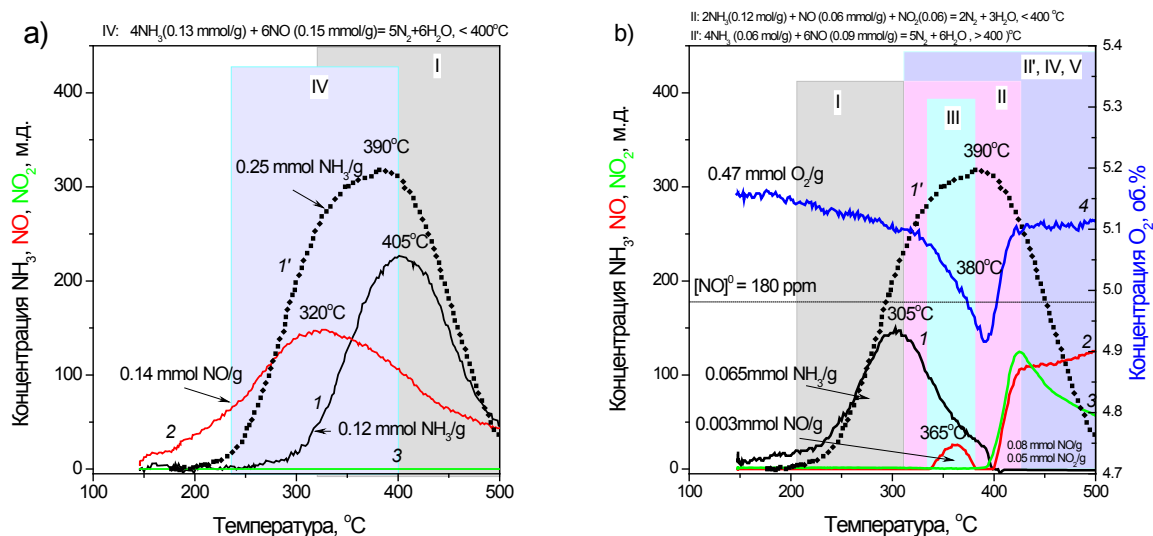


Рис. 1. Выходные концентрации NH_3 (1, 1'), NO (2), NO_2 (3) и O_2 (4), регистрируемые в режиме ТПД для катализатора 2.6%Cu(6)-ZSM-5, насыщенного аммиаком при 200°C . Смесь, с которой реагировал адсорбированный аммиак, содержала: Ar (1'), NO-Ar (a) и NO- O_2 -Ar (b).

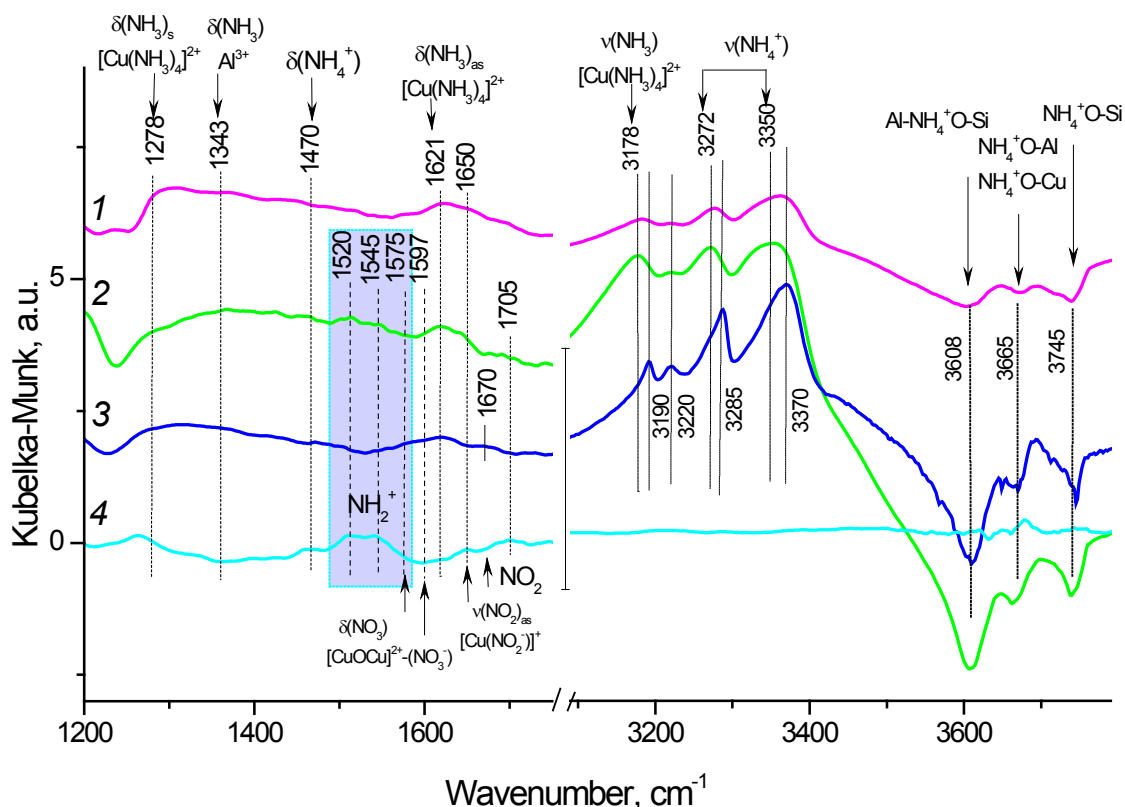


Рис. 2. DRIFT спектры катализатора 2.6%Cu(6)-ZSM-5 после насыщения NH_3 при 200°C (1) и последующего взаимодействия с $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ при 200°C (2), 300°C (3) and 400°C (4). Смесь пропускали через образец, $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Спектры записаны при 25°C .

УД-19

IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С МОДУЛЯЦИЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Дёмина В.Г.^{1,2}, Селиванова А.В.¹, Кремнева А.М.¹, Сараев А.А.^{1,2},

Каичев В.В.^{1,2}

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, НовосибирскРоссия*

² *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
v.demina@g.nsu.ru

Пропиленоксид широко используется в химической промышленности. Потребность в пропиленоксиде постоянно растет, что требует развития новых, более эффективных методов синтеза этого ценного соединения. Одним из способов получения эпоксидов является окисление алкенов на металлических катализаторах. Например, ранее для этилена были разработаны уникальные катализаторы на основе серебра, которые позволяют получать этиленоксид с селективностью превышающей 90 %. В связи с этим кажется привлекательным реализовать эпоксидирование пропилена кислородом на серебряных катализаторах. Однако обычно селективность данной реакции достигает всего лишь 2-4 %. Поэтому на сегодняшний день остаётся актуальной разработка катализаторов селективного эпоксидирования пропилена, что позволит получать пропиленоксид более экологичным способом по сравнению с процессами, использующими хлоргидрин и пероксиды. Следовательно, требуется детальное изучение механизма окисления пропилена на поверхности металлов, в том числе *in situ* методами, чтобы улучшить характеристики катализаторов и добиться более высокой селективности.

В данной работе представлены результаты *in situ* исследования окисления пропилена кислородом на поверхности монокристаллов Ag(110) и Pt(111). Окисление пропилена было исследовано в диапазоне температур от 30 до 300 °С при разных соотношениях пропилена к кислороду методом ИК-Фурье спектроскопии с модуляцией поляризации (Polarization modulation-infrared reflection-adsorption spectroscopy, PM-IRRAS). Преимущество данного метода заключается в том, что он позволяет получать информацию как о продуктах реакции в газовой фазе, так и об интермедиатах, адсорбированных на поверхности, непосредственно во время реакции.

В результате данной работы было выяснено, что на поверхности серебра и платины реализуются разные механизмы при окислении пропилена кислородом. На ИК-спектрах поверхности Ag(110) присутствуют полосы адсорбированного пропилена, карбонатных структур и пики в районе 2100 см⁻¹, относящиеся к интермедиату, из которого образуется ацетон в ходе реакции. На ИК-спектрах газовой фазы соответственно видны пики от ацетона и продуктов полного окисления – CO₂ и H₂O. Тогда как на ИК-спектрах поверхности Pt(111) наблюдается только пик от адсорбированного СО при комнатной температуре, который при повышении температуры окисляется до CO₂, а на спектрах газовой фазы появляются только полосы от продуктов полного окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

УД-20

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТАНОЛА С CeO_2 МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ IN SITU

Морозова Е.Е., Чесалов Ю.А., Сараев А.А., Каичев В.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

morozova@catalysis.ru

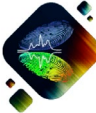
Методом ИК спектроскопии in situ исследовано взаимодействие этанола с CeO_2 при 100-300 °С. Показано, что поверхности CeO_2 присутствуют 4 типа неэквивалентных гидроксильных групп, адсорбированная вода, сульфат ионы, молекулярно-адсорбированный кислород, пероксо и супероксо-анионы. Наличие кислорода в газовой фазе, приводит к увеличению в ~3 раза концентрации молекулярно адсорбированного кислорода и мало влияет на концентрацию пероксо и супероксо-анионов.

Этанол взаимодействует с гидроксильными группами CeO_2 с образованием этоксида и молекулы воды. Далее, этоксид последовательно окисляется адсорбированным кислородом до ацетальдегида и ацетата. В отсутствие O_2 в реакционной смеси в области низких температур (100-150 °С) концентрация ацетата и ацетальдегида существенно ниже. В области же высоких температур (>200 °С) концентрация ацетата немного ниже в отсутствие кислорода, тогда как концентрация ацетальдегида в отсутствие кислорода существенно выше.

Продукты окисления этанола в газовой фазе обнаруживаются при температурах 240 °С и выше. С ростом температуры концентрация продуктов растет. Конверсия этанола во всей области исследованных температур незначительна и не превышает 0,1%. Основным продуктом окисления этанола в отсутствие O_2 является ацетальдегид, также в небольших количествах обнаруживается CO_2 . В присутствии O_2 единственным продуктом реакции является CO_2 .

Предложена общая схема механизма превращения этанола на поверхности CeO_2 .

СОДЕРЖАНИЕ

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|  | Передовые методы химической визуализации и колебательной спектроскопии для решения актуальных задач в области катализа и химической технологии | 1 |
| | Организаторы семинара | 3 |
| | ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ | 4 |
| ПЛ-1 | Kazarian S.G. RECENT ADVANCES IN SPECTROSCOPIC IMAGING | 5 |
| ПЛ-2 | Опарин Р.Д. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ - ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ СКФ | 6 |
| ПЛ-3 | Костина Ю.В. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ – ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЧЕТАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ В ИЗУЧЕНИИ НЮАНСОВ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРОВ | 7 |
| ПЛ-4 | Abdenacer Idrissi, Michael Kislev SPECTROSCOPY AND MODELLING OF SUPERCRITICAL AMMONIA | 9 |
| ПЛ-5 | Andreas Siegfried Braeuer VIBRATIONAL SPECTROSCOPY FOR STUDYING MASS TRANSFER IN SCF | 11 |
| ПЛ-6 | Суровцев Н.В. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ФОСФОЛИПИДНЫХ МЕМБРАН | 12 |
| ПЛ-7 | Киселев М.Г., Ходов И.А., Опарин Р.Д., Ивлев Д.В., Крестьянинов М.А. КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИД – КРИСТАЛЛ | 13 |
| ПЛ-8 | Sergey S. Kharintsev, Elena A. Chernykh, Artem V. Shelaev, Sergei G. Kazarian CONTROLLED NANOSCALE OPTICAL HEATING THROUGH REFRACTORY THERMOPLASMONICS | 14 |
| | УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ | 16 |
| УД-1 | Чесалов Ю.А., Морозова Е.Е., Сараев А.А., Каичев В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА НА V-TI И V-CE ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ <i>IN SITU</i> | 17 |
| УД-2 | Арапова О.В., Наранов Е.Р., Бондаренко Г.Н., Максимов А.Л. МЕТОД ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИК СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ <i>IN SITU</i> В ИЗУЧЕНИИ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ | 18 |
| УД-3 | Шалыгин А.С., Шубин А.А., Приходько С.А., Адонин Н.Ю., Мартыанов О.Н., Казарян С.Г. НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CO ₂ С [C _n MIM] КАТИОНАМИ И [C ₆ H _n F ₅ -NBF ₃] АНИОНАМИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ <i>IN SITU</i> НПВО-ИК СПЕКТРОСКОПИИ | 20 |

| | | |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| УД-4 | Селиванова А.В. , Айдаков Е.Е., Демина В.Г., Сараев А.А., Каичев В.В. <i>IN SITU</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА НА РТ(111) МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ С МОДУЛЯЦИЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ | 21 |
| УД-5 | Ковалев Е. П. , Шалыгин А. С., Приходько С.А., Адонин Н. Ю., Мартьянов О.Н., Казарян С.Г. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СОРБЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ, ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДОМ <i>IN SITU</i> НПВО ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ | 23 |
| УД-6 | Нестеров Н.С. , Романов А.С., Казарян С.Г., Мартьянов О.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ИЗ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ | 25 |
| УД-7 | Филиппов А.А. , Чибиряев А.М., Якушкин С.С., Мартьянов О.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТИОФЕНОЛА НА НИКЕЛЕ РЕНЕЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ | 26 |
| УД-8 | Якушкин С.С. , Шалыгин А.С., Мартьянов О.Н. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ В ПОТОКЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО СО ₂ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ С МАТРИЧНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ В РЕЖИМЕ <i>in situ</i> | 28 |
| УД-9 | Селиванова А.В., Демина В.Г., Сараев А.А., Каичев В.В. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА <i>PM IRRAS</i> ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕХАНИЗМОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РЕЖИМЕ <i>OPERANDO</i> | 29 |
| УД-10 | Кремнева А.М. , Селиванова А.В., Сараев А.А., Демина В.Г., Каичев В.В., Бухтияров В.И. ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНОЙ АДСОРБЦИИ МЕТАНОЛА НА Pd(111) МЕТОДОМ <i>PM IRRAS</i> | 30 |
| УД-11 | Сараев А.А. , Семушев С.Н., Каичев В.В. <i>OPERANDO DRIFT</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ | 31 |
| УД-12 | Паукштис Е.А. <i>IN SITU/OPERANDO FTIR</i> ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ | 32 |
| УД-13 | Козлов Д.В. , Селищев Д.С., Люлюкин М.Н., Бесов А.С. ДЛИНА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ – КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ КРИТЕРИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ ИК-СПЕКТРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ | 33 |
| УД-14 | Глазнева Т.С. , Паукштис Е.А., Ковалев Е.В., Казарян С.Г. НОВАЯ МЕТОДОЛОГИЯ РЕГИСТРАЦИИ ИК-СПЕКТРОВ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ | 35 |
| УД-15 | Кожевников И.В. , Чибиряев А.М., Мартьянов О.Н. ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ РЕАКЦИИ БЕЗВОДОРОДНОГО ГИДРИРОВАНИЯ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ | 36 |

| | | |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| УД-16 | Zhurenok A.V. , Kozlova E.A. SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF COMPOSITES BASED ON GRAPHITIC CARBON NITRIDE AND SOLID SOLUTIONS OF CADMIUM AND ZINC SULFIDES FOR THE PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION UNDER VISIBLE LIGHT | 38 |
| УД-17 | Evgeny Vovk , Xiaohong Zhou, Yong Yang THE NATURE OF OXYGEN SPECIES ACTIVATING OXIDATIVE COUPLING OF METHANE ON LA ₂ O ₃ | 40 |
| УД-18 | Яшник С.А. , Исмагилов З.Р. ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ ИКС и ЭСДО СОРБЦИИ АММИАКА НА Cu-ZSM-5 и РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЕГО АДСОРБИРОВАННЫХ ФОРМ К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ С NO/O ₂ | 41 |
| УД-19 | Дёмина В.Г. , Селиванова А.В., Кремнева А.М., Сараев А.А., Каичев В.В. <i>IN SITU</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С МОДУЛЯЦИЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ | 43 |
| УД-20 | Морозова Е.Е. , Чесалов Ю.А., Сараев А.А., Каичев В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТАНОЛА С СЕО ₂ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ <i>IN SITU</i> | 44 |
| | СОДЕРЖАНИЕ | 45 |
| | Под редакцией: проф. Казаряна Сергея Гургеновича, д.х.н. Мартянова Олега Николаевича | 48 |

Научное издание

**ПЕРЕДОВЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ АКТУАЛЬНЫХ ЗАДАЧ В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА И
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Научный семинар

Под редакцией:

проф. Казаряна Сергея Гургеновича, д.х.н. Мартянова Олега Николаевича

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке,
ответственность за содержание тезисов остаётся за авторами

Составитель: В.А. Ильина

Компьютерная обработка: В.А. Ильина, А.А. Спиридонов

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН

<http://catalysis.ru>

E-mail: bic@catalysis.ru Тел. (383) 330-67-71

Электронная версия:

Издательский отдел Института катализа СО РАН

E-mail: pub@catalysis.ru Тел. (383) 326-97-15

Объём: 2,5 МБ. Подписано к размещению: 18.06.2021.

Адрес размещения:

<http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2021/Abstracts-ChemVisualisation-2021.pdf>

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-35-0



Передовые методы химической визуализации и колебательной спектроскопии
для решения актуальных задач в области катализа и химической технологии



<http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2021/Abstracts-ChemVisualisation-2021.pdf>



Передовые методы химической визуализации и колебательной спектроскопии
для решения актуальных задач в области катализа и химической технологии

22–23 июня 2021 г., Новосибирск, Россия