

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Симакина Екатерина Александровна

**Церийсодержащие твердые растворы
для экологического катализа**

2.6.7 Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель доктор химических наук, доцент **Либерман Елена Юрьевна**, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент
Баян Екатерина Михайловна

доцент кафедры общей и неорганической химии
химического факультета ФГАОУ ВО «Южный
федеральный университет»

кандидат химических наук
Грабченко Мария Владимировна

доцент кафедры физической и коллоидной химии
Национального исследовательского Томского
государственного университета

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита диссертации состоится «19» декабря 2024 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.06 в конференц-зале (ауд. 344) Тушинского комплекса федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125480, г. Москва ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.06
кандидат технических наук А.Д. Стоянова



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В настоящее время актуальной проблемой, стоящей перед человечеством, является защита окружающей среды. По данным шестого доклада ООН «Глобальная экологическая перспектива» (ГЭП-6), посвященного теме «Здоровая планета – здоровые люди», загрязнение воздуха является основным фактором возникновения патологий различного генеза, что обусловлено увеличением эмиссии парниковых газов (CO_2 , CH_4 , H_2O , N_2O), а также выбросов SO_2 , CO , углеводородов (C_xH_x), летучих органических соединений (ЛОС), поступающих в атмосферу в результате добычи, переработки и потребления ископаемых видов топлива (энергетика, металлургия, химическая и нефтехимическая промышленность, автотранспорт). Одним из путей решения этой проблемы является применение каталитической очистки газовых выбросов, суть которой заключается в конверсии токсичных компонентов в менее вредные. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых высокоэффективных и совершенствование существующих каталитических композиций. Наибольший практический интерес в данной области представляют церийсодержащие системы, обладающие легким редокс-переходом $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ и высокой кислородонакопительной емкостью, что способствует проявлению активности в таких процессах, как окисление CO , C_xH_x , ЛОС, дожиг сажи, конверсии метана, получение водорода из этанола и других процессах. Как правило, церийсодержащие материалы получают путем допирования диоксида церия ионами d- и f- элементов, что может приводить к образованию флюоритоподобных твердых растворов замещения, которые могут быть использованы не только как катализаторы, но и как носители активного компонента – наночастиц металлов Pt, Pd, Au, Ag. Преимуществами применения церийсодержащих композиций являются проявление собственной каталитической активности и повышение дисперсности нанесенного активного компонента. Несмотря на большое количество проведенных исследований в области синтеза церийсодержащих композиций и изучения их свойств, по-прежнему, остаются открытыми вопросы о формировании каталитически активных флюоритоподобных твердых растворов, в состав которых входят 2 и более компонентов, что вызывает необходимость проведения дополнительных исследований в этой области. На основании анализа литературных данных для проведения исследований осуществлен выбор ионов-допантов: Mn^{2+} , Zr^{4+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} .

Степень разработанности проблемы. Исследованию синтеза, структуры и каталитических свойств церийсодержащих материалов посвящены работы большого количества отечественных и зарубежных ученых. Фундаментальный вклад в изучение и обобщение физико-химических свойств нанокристаллического диоксида церия внесли коллективы ученых ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, в частности Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Института катализа СО РАН (Иванова А.С., Ведягин А.А., Боронин А.И., Гуляев Р.В.), ТГУ, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова (Загайнов И.В.), МГУ им. М.В. Ломоносова и др.

Тематика диссертационного исследования относится к приоритетному направлению фундаментальных и поисковых научных исследований на 2021 - 2030 годы (п. 1.4.2. Научные

основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов), утвержденному Распоряжением Правительства РФ от 31.12.2020 г. №3684-р, перечню важнейших наукоемких технологий (п. 23. Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками), утвержденного указом Президента РФ от 18.06.2024 г. №529.

Цель работы – разработка катализаторов на основе флюоритоподобных церийсодержащих твердых растворов для процессов экологического катализа, в частности реакций окисления CO и CH₄.

Для достижения поставленной цели диссертационного исследования были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Изучение влияния химической предыстории диоксида церия на дисперсность, текстурные характеристики, электронное состояние компонентов и каталитическую активность диоксида церия в реакциях окисления CO и CH₄. Синтез катализатора PdO_x/CeO₂ (предшественник – Pd(C₅H₇O₂)₂), исследование электронного состояния компонентов, каталитической активности в реакции полного окисления CH₄.

2. Синтез бикомпонентных твердых растворов Ce_xMn_{1-x}O_{2-δ}. Уточнение области формирования твердых растворов Ce_xMn_{1-x}O_{2-δ}: соотношение компонентов Ce:Mn, температура и продолжительность прокаливания. Синтез твердых растворов Ce_{0,80}Mn_{0,15}Me_{0,05}O_{2-δ}, где Me – Cu, Bi. Характеризация полученных соединений методами физико-химического анализа, определение каталитической активности в реакциях окисления CO и CH₄. Исследование каталитических свойств PdO_x/Ce_{0,80}Mn_{0,20}O_{2-δ} и PdO_x/Ce_{0,80}Mn_{0,15}Me_{0,05}O_{2-δ}, где Me – Cu, Bi в реакции полного окисления CH₄.

3. Синтез твердых растворов Ce_xSn_{1-x}O₂, характеризация полученных материалов, определение каталитической активности в реакциях окисления CO и CH₄. Исследование возможности применения синтезированных композиций Ce_{0,90}Sn_{0,10}O₂ и Ce_{0,80}Sn_{0,10}Zr_{0,10}O₂ в качестве носителя активного компонента – Ni для получения синтез-газа методом кислородной конверсии CH₄.

4. Синтез многокомпонентных твердых растворов Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Me_{0,05}O_{2-δ}, где Me – Nd, Sm, Gd. Характеризация полученных соединений, определение каталитической активности в реакции окисления CO. Исследование корреляции «состав – свойство – каталитическая активность».

Научная новизна работы:

1. Показано влияние предыстории получения диоксида церия, а именно – способа осаждения, природы осадителя (NH₄OH, (NH₄)₂CO₃, H₂C₂O₄) на дисперсность, морфологию и текстурные характеристики, электронное состояние компонентов и каталитическую активность в реакции окисления CO и CH₄. Наиболее высокая каталитическая активность характерна для диоксида церия, полученного с применением (NH₄)₂CO₃, что обусловлено совокупностью факторов: наличием пластинчатой морфологии, развитой пористой структурой, а также высоким содержанием Ce⁺³ и слабосвязанных форм кислорода.

2. Установлено, что флюоритоподобные твердые растворы $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ проявляют высокую каталитическую активность в реакции полного окисления метана благодаря синергетическому эффекту редокс-переходов $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ и $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{+2}$.

3. Показано, что введение циркония в количестве 10 мол. % в состав бикомпонентного твердого раствора $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$ сопровождается не только увеличением термической стабильности, но и повышением каталитической активности при использовании их в качестве носителя активного компонента – Ni для получения синтез-газа методом кислородной конверсии CH_4 .

4. Показано наличие корреляции между каталитической активностью многокомпонентного флюоритоподобного твердого раствора $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me – Nd, Sm и Gd и ионным радиусом редкоземельного допанта: каталитическая активность возрастает с уменьшением ионного радиуса в ряду Nd (0,99 Å) → Sm (0,97 Å) → Gd (0,94 Å). Наиболее активной композицией в реакции окисления CO является твердый раствор $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Проведено уточнение области формирования бикомпонентных твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в зависимости от содержания марганца (0-50 мол. %), температуры (400-800°C) и продолжительности прокаливания (2-8 ч).

2. Синтезированы высокоактивные каталитические системы $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ для реакции полного окисления CH_4 , активность которых превосходит активность образца сравнения $\text{PdO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

3. Предложен способ синтеза флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, которые проявляют каталитическую активность в реакции окисления CO и CH_4 (патент № 2688945).

Результаты данной работы представляют интерес для разработки катализаторов и их носителей в процессах очистки газовых смесей от CO, CH_4 и получения синтез-газа методом кислородной конверсии CH_4 .

Объект исследования – высокодисперсные церийсодержащие твердые растворы и катализаторы на их основе. **Предмет исследования** – физико-химические и каталитические свойства синтезированных материалов в реакциях окисления CO и CH_4 .

Финансовая поддержка. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004 «Научные основы катализа системами на базе переходных металлов перспективных окислительно-восстановительных реакций селективного превращения углеводородов и кислородсодержащих органических субстратов»).

Методология и методы исследования. Методологическая основа диссертации заключается в анализе современной научной литературы, а также использованием методов физико-химического анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная

микроскопия (ПЭМ), дифракция электронов (ДЭ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, газовая хроматография.

Достоверность результатов подтверждается использованием современного оборудования, применением комплекса современных методов физико-химического анализа, воспроизводимостью полученных данных в пределах точности измерений. Результаты исследований не противоречат современным научным представлениям и согласуются с литературными данными. Основные результаты работы опубликованы в российских и зарубежных журналах и прошли апробацию на научных конференциях.

Апробация результатов работы.

Основные результаты диссертационной работы представлены на Всероссийских и Международных конференциях: «Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии» (2019, г. Москва), «Ломоносов» (2019, г. Москва), «Физикохимия» (2019, г. Москва), «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (2019, г. Иваново), «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения» (2019, г. Саратов), «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (2020, г. Чебоксары), «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (2020, г. Кемерово), «Инновационные материалы и технологии: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых» (2021, г. Минск), «Ломоносов» (2021, г. Москва), «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (2021, г. Иваново), «Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии» (2022, г. Москва).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования влияния предыстории диоксида церия, а именно – метода осаждения, природы осадителя (NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) на морфологию, текстурные характеристики, электронное состояние компонентов и каталитическую активность в реакциях окисления CO и CH_4 . Результаты исследования физико-химических и каталитических свойств $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$ в реакции окисления CH_4 .

2. Результаты изучения области формирования твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, исследование физико-химических свойств и определение каталитической активности в реакциях окисления CO и CH_4 . Результаты исследования физико-химических и каталитических свойств $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где $\text{M} - \text{Cu}, \text{Bi}$ в реакции полного окисления CH_4 .

3. Результаты исследования физико-химических и каталитических свойств твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ в реакциях окисления CO и CH_4 , влияния введения циркония в состав бикомпонентного твердого раствора $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$ на свойства получаемого материала, а также возможности применения твердых растворов в качестве носителя активного компонента - Ni для получения синтез-газа методом кислородной конверсии метана.

4. Результаты исследования физико-химических свойств и каталитической активности многокомпонентных твердых растворов $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где $\text{M} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ в

реакции окисления CO.

Публикации: опубликовано 20 печатных работ, в том числе 7 статей в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus и Web of Science. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях: опубликовано 13 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Получен патент РФ.

Личный вклад автора состоял в участии постановки цели и задач исследования, синтезе материалов, получении и интерпретации результатов экспериментов, подготовке материалов к публикации и апробации результатов исследований.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 171 страницах состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 217 наименований, 63 рисунка и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи работы, отображена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также апробация результатов работы.

Глава 1. В литературном обзоре приведены физико-химические и каталитические свойства диоксида церия и церийсодержащих твердых растворов. Приведено обоснование выбора допантов диоксида церия. Рассмотрены основные методы синтеза нанодисперсных церийсодержащих материалов. Показано, что наиболее простым методом синтеза диоксида церия и твердых растворов на основе кристаллической решетки диоксида церия является соосаждение с последующей термической обработкой.

Глава 2 Объекты и методы исследования содержит перечень исходных веществ, методики синтеза катализаторов, описание используемого оборудования и условия проведения измерений.

Диоксид церия синтезировали методом осаждения ионов Ce^{+3} с применением осадителей различной химической природы: NH_4OH , $(NH_4)_2CO_3$, $H_2C_2O_4$, с последующим прокаливанием при температуре $550\text{ }^\circ C$ в течение 2 часов. Бикомпонентные твердые растворы $Ce_xMn_{1-x}O_{2-\delta}$ получали методом соосаждения с применением в качестве осадителя раствора NH_4OH . В зависимости от условий эксперимента температура прокаливании составляла $400 - 800\text{ }^\circ C$, продолжительность варьировалась от 2 до 8 часов. Для получения трехкомпонентных твердых растворов $Ce_{0,80}Mn_{0,15}M_{0,05}O_{2-\delta}$, где $M - Cu, Vi$ в качестве осадителя применяли раствор KOH с последующим прокаливанием при температуре $550\text{ }^\circ C$ в течение 2 часов. Синтез твердых растворов $Ce_xSn_{1-x}O_2$ проводили методом соосаждения в водно-изопропанольной среде с использованием NH_4OH с последующей термообработкой при температуре прокаливании $550\text{ }^\circ C$ в течение 2 часов. Многокомпонентные композиции $Ce_{0,72}Zr_{0,18}Gd_{0,10}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Me_{0,05}O_{2-\delta}$, где $Me - Nd, Sm, Gd$, синтезированы методом осаждения с применением в качестве осадителя NH_4OH , температура прокаливании составляла $550\text{ }^\circ C$ в течение 2 часов.

Импрегнирование палладия проводили с использованием предшественника

ацетилацетоната палладия (II) ($\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) с последующим прокаливанием в окислительной атмосфере при температуре 250 °С. Содержание нанесенного компонента PdO_x составляло 0,5 мас. % в пересчете на металл. Для проведения сопоставительных исследований использовали образец сравнения $\text{PdO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Никельсодержащие катализаторы получали путем пропитки раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим прокаливанием при температуре 550 °С в течение 2 часов и восстановлением в потоке смеси H_2 (10 %) + Ar при температуре 500 °С в течение 2 ч. Приведены методики исследования катализаторов физико-химическими методами. Каталитические свойства синтезированных образцов исследовали на установке проточного типа. Содержание компонентов газовой смеси определяли методом газовой хроматографии. Для оценки активности катализатора использовали температуры 50%-ной и 90%-ной конверсии CO и CH_4 .

В главе 3 рассмотрено влияние химической предыстории диоксида церия, а именно метода осаждения на дисперсность, текстурные характеристики и каталитические свойства в реакциях окисления CO и CH_4 .

Установлено, что применение обратного метода осаждения приводит к образованию более дисперсной системы: размер частиц составляет 7-10 нм, удельная поверхность 72 $\text{м}^2/\text{г}$ (таблица 1). В случае применения прямого метода осаждения наблюдается образование материала, обладающего более высокой активностью, несмотря на наличие более крупных частиц (10-15 нм) и меньшую величину удельной поверхности (56 $\text{м}^2/\text{г}$). К тому же, диоксид церия, синтезированный прямым методом, содержит большее количество ионов Ce^{+3} и анионных вакансий¹, что способствует проявлению более высокой каталитической активности, так как реакция окисления CO и CH_4 в присутствии диоксида церия протекают по механизму Марса-ван Кревелена, в котором большую роль играет редокс-переход $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ и наличие анионных вакансий².

Таблица 1 – Текстурные характеристики, каталитическая активность образцов CeO_2 , синтезированных методами прямого и обратного осаждения

Метод осаждения	Размер частиц l, нм	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, D, нм	Температура окисления CO*, T, °С		Температура окисления CH_4 ** T, °С	
					T _{50%}	T _{90%}	T _{50%}	T _{90%}
Прямой	10-15	56	0,085	3,6 9,9	160	328	465	535
Обратный	7-10	72	0,071	3,8	178	360	510	580

*Модельная смесь: CO – 1 об. %; O_2 – 8 об. %; N_2 – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), объемная скорость газовой смеси 10000 ч^{-1} , масса катализатора – 0,3 г.

** Модельная смесь: CH_4 – 1 об. %; O_2 – 8 об. %; N_2 – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), масса катализатора – 1 г. Объемная скорость газовой смеси 2500 ч^{-1} .

¹ Иванов, В.К. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение / В.К. Иванов, А.Б. Щербаков, А.Е. Баранчиков, В.В. Козик. – Томск, изд-во Томского университета, 2013. – С. 14.

² Синев М.Ю. Активация и пути превращения кислорода в высокотемпературных реакциях окисления легких алканов: кажущаяся простота кинетического описания // Кинетика и катализ. – 2019. – № 4. – С. 450 – 462.

Наблюдаемая тенденция сохраняется и для катализаторов $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$. Температура 90%-ной конверсии CH_4 в присутствии катализатора $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$, носитель которого получен методом прямого осаждения, составляет 340 °С. В то время как применение метода обратного осаждения приводит к повышению температуры 90 %-ной конверсии до 375 °С. Из этого следует вывод о целесообразности применения метода прямого осаждения для синтеза церийсодержащих катализаторов. Следует отметить, что температура 90 %-ной конверсии CH_4 в присутствии $\text{PdO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 440 °С, что свидетельствует об целесообразности применения синтезированных каталитических композиций.

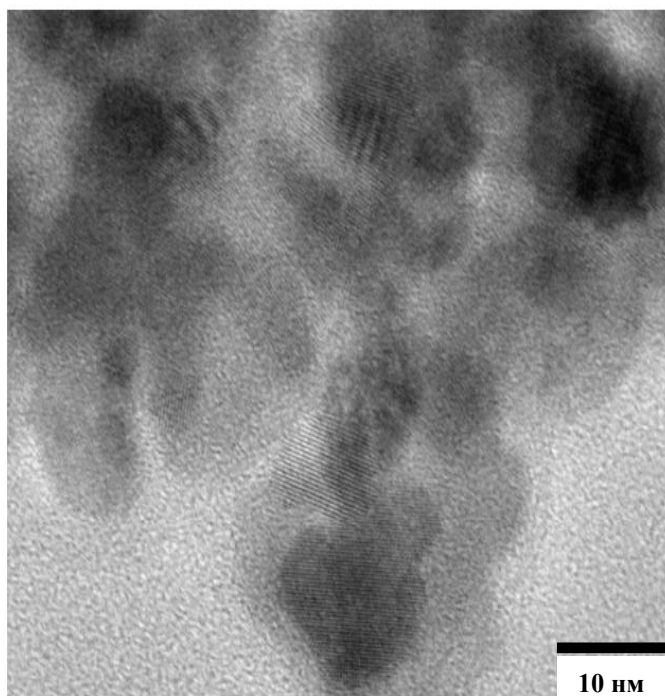


Рисунок 1 – Микрофотография ПЭМ $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$

Исследование образца $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$, проведенное методами РФА, ДЭ и ПЭМ, не позволило провести идентификацию нанесенного активного компонента, что вероятно связано с образованием поверхностных твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Pd}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, а также низкой контрастностью нанесенных соединений палладия (рисунок 1).

Исследование электронного состояния компонентов катализатора $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$ методом РФЭС показало, что соотношение $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ составляет 0,40 и соотношение слабосвязанных поверхностных форм кислорода ($\text{O}_c + \text{O}_v$) к кислороду связи Ce-O и Pd-O ($(\text{O}_c + \text{O}_v)/(\text{O}_{\text{LCe}} + \text{O}_{\text{LPd}})$) - 0,46.

Палладий находится в двух состояниях: Pd^{+2} ($E_{\text{св}} - 337,5$ эВ) $\sim 60\%$, Pd^{+4} ($E_{\text{св}} - 338,8$ эВ) $\sim 40 \%$.

Для выяснения влияния химической предыстории диоксида церия на его каталитическую активность проведены исследования морфологии и текстурных характеристик, синтезированных образцов с применением различных осадителей (таблица 2). Так, по данным СЭМ, агрегаты частиц диоксида церия, синтезированные с применением гидроксида аммония, обладают сфероподобной формой, в то время как для образцов, полученных с применением карбоната аммония и щавелевой кислоты, характерно образование материалов пластинчатой морфологии. Диоксид церия, полученный с применением карбоната аммония, имеет более развитую пористую структуру: $S_{\text{уд}} - 86 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} - 0,142 \text{ см}^3/\text{г}$, по сравнению с образцами, синтезированными с использованием гидроксида аммония и щавелевой кислоты.

Таблица 2 – Текстуальные характеристики и каталитическая активность в реакции окисления СО диоксида церия, полученного с применением различных осадителей

Осадитель	Морфология	Текстуальные характеристики				Температура окисления СО*, Т, °С	
		Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Объем микропор $V_{ми}$, см ³ /г	Общий объем пор, V_{Σ} , см ³ /г	Диаметр пор, D, нм	T _{50%} , °С	T _{90%} , °С
NH ₄ OH	сферическая	56	0	0,085	3,6 9,9	160	328
(NH ₄) ₂ CO ₃	пластинчатая	86	0,011	0,142	3,3 6,1	143	305
H ₂ C ₂ O ₄	пластинчатая	57	0	0,100	3,6	157	318

* Модельная смесь: СО – 1 об. %; O₂ – 8 об. %; N₂ – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), объемная скорость газовой смеси 10000 ч⁻¹, масса катализатора – 0,3 г.

Методом РФЭС проведено исследование электронного состояния компонентов синтезированных образцов до и после проведения исследований в реакции окисления СО. По результатам проведенной деконволюции спектров Ce3d и O1s рассчитаны соотношения Ce⁺³/Ce⁺⁴ и слабосвязанных форм кислорода (анионных вакансий O_v и слабосвязанных форм кислорода O_c) к решеточному кислороду O_L (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты деконволюции спектров Ce3d и O1s синтезированных образцов до и после проведения реакции

Осадитель	Ce ⁺³ /Ce ⁺⁴		(O _c +O _v)/O _L	
	до	после	до	после
NH ₄ OH	0,12	0,10	0,36	0,33
(NH ₄) ₂ CO ₃	0,33	0,21	0,99	0,41
H ₂ C ₂ O ₄	0,22	0,22	0,28	0,28

Для образца диоксида церия, полученного с применением (NH₄)₂CO₃, характерно более высокое содержание Ce⁺³ и (O_c+O_v)/O_L по сравнению с другими синтезированными материалами, что обуславливает его высокую активность. Однако существенным недостатком, ограничивающим его дальнейшее применение, является значительное снижение содержания ионов Ce⁺³ и слабосвязанных поверхностных форм кислорода после проведения процесса. Наиболее вероятной причиной этого является низкая термическая устойчивость по сравнению с другими образцами. Так, в течение 6 часов работы наблюдается снижение удельной поверхности от 86 до 26 м²/г при относительно невысокой температуре эксплуатации (400°С). На основании этого можно сделать вывод о целесообразности использования при получении материалов на основе диоксида церия в качестве осадителя гидроксида аммония и щавелевую кислоту.

В главе 4 приведены результаты исследования формирования и свойств твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$.

Методом РФА установлено, что проведение прокаливания при температурах 400 °С и 500 °С приводит к образованию аморфизированных структур. Формирование кристаллических фаз наблюдается при температурах выше 600 °С. Образование флюоритоподобного твердого раствора наблюдается при содержании Mn ~ 20 мол. %, о чем свидетельствует отсутствие рефлексов, соответствующих соединениям марганца на дифрактограмме, а также уменьшение параметра кристаллической решетки a (таблица 4). При дальнейшем увеличении содержания Mn происходит образование смеси продуктов, состоящей из твердого раствора, Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Образование твердых растворов $\text{Ce}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ сопровождается развитием пористой структуры. Так, удельная поверхность $\text{Ce}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ составляет 66 м²/г и 71 м²/г соответственно, в то время как удельная поверхность диоксида церия - 53 м²/г. Наиболее высокой каталитической активностью в реакциях окисления СО и СН₄ обладает образец $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$, что обусловлено образованием на поверхности катализатора большего количества активных центров $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ и $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, принимающих участие в каталитической реакции.

Таблица 4 – Кристаллографические параметры, текстурные характеристики и каталитическая активность диоксида церия и твердых растворов $\text{Ce}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$

Состав катализатора	Параметр решетки, a , Å	Размер частиц ПЭМ, нм	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Общий объем пор V_{Σ} , см ³ /г	Температура окисления СО*, °С		Температура окисления СН ₄ ** , °С	
					T _{50%}	T _{90%}	T _{50%}	T _{90%}
CeO ₂	5,411	10 - 15	53	0,075	175	343	465	535
Ce _{0,90} Mn _{0,10} O _{2-δ}	5,405	8 - 10	66	0,086	152	278	415	495
Ce _{0,80} Mn _{0,20} O _{2-δ}	5,397	8 - 10	71	0,096	145	253	395	453

*Модельная смесь: СО – 1 об. %; O₂ – 8 об. %; N₂ – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), объемная скорость газовой смеси 10000 ч⁻¹, масса катализатора – 0,3 г.

** Модельная смесь: СН₄ – 1 об. %; O₂ – 8 об. %; N₂ – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), объемная скорость газовой смеси 2500 ч⁻¹, масса катализатора – 1 г.

Исследованы каталитические свойства трехкомпонентных твердых растворов $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me – Cu, Bi (таблица 5). Установлено, что введение в состав композиции Cu в количестве 5 мол. % способствует увеличению активности по сравнению с бикомпонентным твердым раствором $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$, в то время как для образца $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ наблюдается уменьшение активности. По-видимому, это обусловлено наличием более легкого редокс-перехода $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+2}$.

Каталитическая активность синтезированных материалов $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ превосходит активность образца сравнения $\text{PdO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что демонстрирует целесообразность применения сложнооксидных композиций в качестве носителя.

Таблица 5 – Текстуальные характеристики и каталитическая активность в реакции окисления CH_4 образцов $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me – Cu, Bi

Химический состав образца	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Общий объем пор, V_{Σ} , см ³ /г	Температура окисления CH_4^* , Т, °С	
			$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
$\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$	71	0,098	519	635
$\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	78	0,120	508	620
$\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	65	0,101	572	675
$\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$	69	0,083	290	391
$\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	73	0,109	287	374
$\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	63	0,099	338	405
$\text{PdO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	181	0,489	452	503

*Модельная смесь: CH_4 – 1 об. %; O_2 – 8 об. %; N_2 – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), объемная скорость газовой смеси 10000 ч⁻¹, масса катализатора – 0,3 г.

В главе 5 рассмотрен синтез и результаты исследования физико-химических и каталитических свойств бикомпонентных твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ и трехкомпонентных твердых растворов $\text{Ce}_{0,80}\text{Sn}_{0,10}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_2$.

По данным РФА образование флюоритоподобного твердого раствора $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ наблюдается при содержании Sn не более 15 мол. %. Параметр решетки синтезированных твердых растворов составляет 5,395 ÷ 5,404 (по РФА), что меньше параметра решетки диоксида церия. При увеличении содержания олова выше 20 мол. % наблюдается появление ярко-выраженных рефлексов диоксида олова (рисунок 2). Для образца, содержащего диоксид олова в количестве 30 мол. %, наблюдается образование пластинчатых частиц диоксида олова. По данным ПЭМ средний размер частиц твердого раствора $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$ составляет 10-15 нм (рисунок 3). Удельная поверхность твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ составляет 65 - 69 м²/г, общий объем пор 0,073-0,108 см³/г. Образцы проявляют высокую активность в реакциях окисления CO и CH_4 , наиболее активной композицией является $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$ (таблица 6).

Таблица 6 – Текстуальные характеристики и каталитическая активность синтезированных образцов CeO_2 и $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, где содержание Sn = 0,05÷0,15

Состав катализатора	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Общий объем пор, V_{Σ} , см ³ /г	Температура окисления CO*, °С		Температура окисления CH_4^{**} , °С	
			$T_{50\%}$	$T_{90\%}$	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
CeO_2	56	0,085	160	328	530	578
$\text{Ce}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$	65	0,095	118	258	518	564
$\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_{2-\delta}$	69	0,108	100	236	508	552
$\text{Ce}_{0,85}\text{Sn}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$	68	0,073	126	280	524	572

* Модельная смесь: CO – 1 об. %; O_2 – 8 об. %; N_2 – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), объемная скорость газовой смеси 10000 ч⁻¹, масса катализатора – 0,3 г.

** Модельная смесь: CH_4 – 1 об. %; O_2 – 8 об. %; N_2 – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), объемная скорость газовой смеси 10000 ч⁻¹, масса катализатора – 0,3 г.

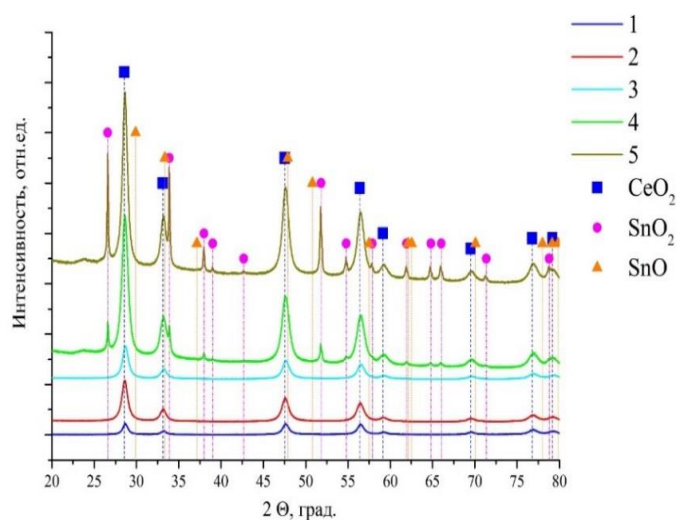


Рисунок 2 – Рентгенограммы синтезированных образцов $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ с различным содержанием SnO_2 , мол. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 30

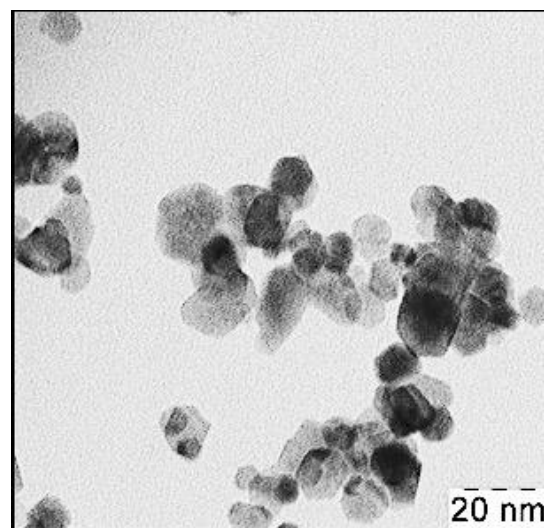


Рисунок 3 – Микрофотография ПЭМ твердого раствора $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$

Исследована возможность применения твердых растворов $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ в качестве носителя частиц никеля для получения синтез-газа методом кислородной конверсии CH_4 (таблица 7). Наиболее активным является образец 15% Ni/ $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ температура 90 %-ной конверсии составляет 550°C , что связано как с высоким содержанием никеля, так и с применением термостойкого носителя - $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$.

Таблица 7 – Текстульные характеристики и каталитическая активность синтезированных образцов в реакции кислородной конверсии метана

Состав образца	Удельная поверхность, * * $S_{\text{уд}}$, m^2/g	Температура окисления CH_4^* , T, $^\circ\text{C}$	
		T _{50%}	T _{90%}
7% Ni/ CeO_2	24	498	630
7% Ni/ $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$	23	480	600
15% Ni/ $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$	20	452	586
15% Ni/ $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$	28	423	550

* Модельная смесь: CH_4 – 3 об. %; O_2 – 1 об. %; N_2 – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), масса катализатора – 1 г. Объемная скорость газовой 2500 ч^{-1} .

* * Восстановительная обработка проводилась 2 часа при температуре 500°C в среде 10% об. H_2/Ar .

В главе 6 рассмотрен синтез и результаты исследования физико-химических и каталитических свойств многокомпонентных флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Bi}_{0.05}\text{Me}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me — Nd, Sm, Gd.

Согласно результатам, проведенных исследований методом РФА, наблюдается формирование твердых растворов, на что указывает изменение параметра кристаллической решетки a (таблица 8). По данным ПЭМ размер частиц синтезированных твердых растворов

составляет 8 – 14 нм. Допирование диоксида церия ионами Zr^{+4} , Bi^{+3} и редкоземельных металлов позволяет повысить удельную поверхность до 82-85 м²/г и увеличить объем пор до 0,106 – 0,108 см³/г, что является следствием перестройки кристаллической структуры и образованием твердого раствора (таблица 8).

Таблица 8 – Текстуальные характеристики и каталитическая активность синтезированных образцов $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$, $Ce_{0,72}Zr_{0,18}Gd_{0,10}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Me_{0,05}O_{2-\delta}$, где Me — Nd, Sm, Gd, в реакции окисления СО

Состав катализатора	Параметр решетки, a , Å	ОКР, l , нм	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Общий объем пор V_{Σ} , см ³ /г	Температура окисления СО*, T , °С	
					$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
$Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$	5,392	19	63	0,101	295	362
$Ce_{0,72}Zr_{0,18}Gd_{0,10}O_{2-\delta}$	5,417	19	78	0,106	272	326
$Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Gd_{0,05}O_{2-\delta}$	5,416	18	85	0,107	192	282
$Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Sm_{0,05}O_{2-\delta}$	5,420	15	83	0,108	256	343
$Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Nd_{0,05}O_{2-\delta}$	5,429	17	82	0,108	327	385

* Модельная смесь: СО – 1 об. %; O₂ – 8 об. %; N₂ – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), объемная скорость газовой смеси 10000 ч⁻¹, масса катализатора – 0,3 г.

Установлено наличие корреляции между каталитической активностью синтезированных твердых растворов и ионным радиусом редкоземельного допанта: при уменьшении ионного радиуса в ряду Nd (0,99 Å) → Sm (0,97 Å) → Gd (0,94 Å) наблюдается увеличение каталитической активности. Наиболее активным является образец $Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Gd_{0,05}O_{2-\delta}$, что обусловлено формированием более дефектной структуры, обеспечивающей высокую каталитическую активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано влияние химической предыстории диоксида церия, а именно метода осаждения ионов Ce^{3+} , на дисперсность, текстуальные характеристики, электронное состояние компонентов и каталитическую активность в реакциях окисления СО и СН₄. Показано преимущество прямого метода осаждения для синтеза каталитически активных композиций на основе диоксида церия. Так, температура 90%-ного окисления СО и СН₄, составляет 328 °С и 535 °С соответственно, в то время как температура 90%-ного окисления СО и СН₄ для диоксида церия, полученного методом обратного осаждения, 360 °С и 580 °С соответственно. Данная тенденция сохраняется и после импрегнирования палладия на поверхность диоксида церия (предшественник – $Pd(C_5H_7O_2)_2$). Исследование электронного состояния компонентов катализатора PdO_x/CeO_2 методом РФЭС показало, что соотношение Ce^{+3}/Ce^{+4} составляет 0,40 и соотношение слабосвязанных поверхностных форм кислорода (O_c+O_v) к кислороду связи

Ce-O и Pd-O $((O_c+O_v)/(O_L Ce + O_L Pd)) - 0,46$. Палладий находится в двух состояниях: Pd⁺² ($E_{св} - 337,5$ эВ) $\sim 60\%$, Pd⁺⁴ ($E_{св} - 338,8$ эВ) $\sim 40\%$.

2. Наиболее высокая каталитическая активность характерна для образца диоксида церия, синтезированного с применением карбоната аммония, что обусловлено наличием пластинчатой морфологии, развитой удельной поверхности ($86 \text{ м}^2/\text{г}$), общего объема пор ($0,142 \text{ см}^3/\text{г}$), более высоким по сравнению с другими образцами содержанием Ce⁺³ ($Ce^{+3}/Ce^{+4} = 0,33$) и поверхностных форм кислорода $((O_c+O_v)/O_L = 0,99)$. Его существенным недостатком, ограничивающим дальнейшее применение, является низкая термическая стабильность, о чем свидетельствует уменьшение удельной поверхности до $26 \text{ м}^2/\text{г}$ после 6 часов работы катализатора.

3. Твердые растворы $Ce_{0,80}Mn_{0,20}O_{2-\delta}$, $Ce_{0,80}Mn_{0,15}Cu_{0,05}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0,80}Mn_{0,15}Bi_{0,05}O_{2-\delta}$ проявляют высокую активность в реакциях окисления CO и CH₄. Формирование кристаллических фаз наблюдается при температурах выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$ при продолжительности прокаливания 2 ч. Образование флюоритоподобного твердого раствора наблюдается при содержании Mn ~ 20 мол. %. Показано, что каталитическая активность PdO_x/Ce_{0,80}Mn_{0,20}O_{2-δ} и PdO_x/Ce_{0,80}Mn_{0,15}Cu_{0,05}O_{2-δ} превосходит активность образца сравнения PdO_x/γ-Al₂O₃. При этом температура 90%-ного окисления CH₄ в присутствии катализаторов PdO_x/Ce_{0,80}Mn_{0,20}O_{2-δ} и PdO_x/Ce_{0,80}Mn_{0,15}Cu_{0,05}O_{2-δ} на $\sim 100^\circ\text{C}$ и 130°C ниже по сравнению с образцом сравнения PdO_x/γ-Al₂O₃, что демонстрирует целесообразность применения синтезированных сложнооксидных композиций в качестве носителя активного компонента - палладия.

4. Образование твердых растворов Ce_xSn_{1-x}O₂ происходит при содержании олова не более 15 мол. %. Образцы проявляют высокую активность в реакциях окисления CO и CH₄, которая изменяется в следующей последовательности:



Наиболее активной композицией является Ce_{0,90}Sn_{0,10}O₂: температура 90%-ного окисления CO и CH₄ составляет $236 \text{ }^\circ\text{C}$ и $552 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Показана возможность применения синтезированных твердых растворов в качестве носителя – Ni для получения синтез-газа методом кислородной конверсии метана. Установлено, что введение в состав твердого раствора Ce_{0,90}Sn_{0,10}O₂ циркония в количестве 10 мол. % способствует повышению термической устойчивости образца. Катализатор 15%Ni/Ce_{0,80}Sn_{0,10}Zr_{0,10}O₂ проявляет высокую активность в процессе получения синтез-газа методом кислородной конверсии метана (температура 90% конверсии CH₄ $550 \text{ }^\circ\text{C}$).

5. Проведенные исследования влияния природы редкоземельного допанта на каталитические свойства многокомпонентных твердых растворов Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Me_{0,05}O_{2-δ}, где Me — Nd, Sm, Gd, показали, что наиболее активным является образец, допированный ионами Gd⁺³. Температура 50 %-конверсии в присутствии Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Gd_{0,05}O_{2-δ} составляет $192 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлено наличие корреляции между ионным радиусом допанта и температурой 50 %-конверсии CO. По-видимому, в случае совместного допирования ионами Bi⁺³ и Gd⁺³ происходит формирование наиболее дефектной структуры, что способствует повышению каталитической активности.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Публикации в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных

Web of Science и Scopus

1. Liberman, E. Yu. Thermal stability and catalytic activity of highly dispersed materials $MnO_x - CeO_2$ and $MnO_x - ZrO_2 - CeO_2$ in the oxidation of carbon monoxide / E. Yu. Liberman, B. S. Kleusov, A. V. Naumkin, I. V. Zagaynov, T. V. Kon'kova, **E. A. Simakina**, A. O. Izotova // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2020. – № 9. – P. 75-87. (**Scopus**).

Симакина, Е.А. Термическая стабильность и каталитическая активность высокодисперсных материалов $MnO_x - CeO_2$ и $MnO_x - ZrO_2 - CeO_2$ в реакции окисления монооксида углерода / Е.Ю. Либерман, Б.С. Клеусов, А.В. Наумкин, И.В. Загайнов, Т.В. Конькова, Е.А. Симакина, А.О. Изотова // *Перспективные материалы*. – 2020. – № 9. – С. 75-87.

2. Liberman, E. Yu. Synthesis and Activity of Nanodispersed $SnO_2 - CeO_2$ Catalyst in the Oxidation Reactions of Carbon Monoxide and Methane / E.Y. Liberman, **E.A. Simakina**, I.A. Moiseev, A.O. Izotova, T.V. Kon'kova, V.N. Grunsky // *Kinetics and Catalysis*. – 2021. - V. 62. - № 1. - P. 155-159. (**Scopus/Web of Science**).

Либерман, Е.Ю. Синтез и активность нанодисперсных катализаторов $CeO_2 - SnO_2$ в реакции окисления СО и метана / Е.Ю. Либерман, **Е.А. Симакина**, И.А. Моисеев, А.О. Изотова, Т.В. Конькова, В.Н. Грунский // *Кинетика и катализ*. – 2021. – Т. 62. – № 1. – С. 87-93.

3. Liberman, E.Y. Catalytic activity of highly dispersed $M_2O_3 - Bi_2O_3 - ZrO_2 - CeO_2$ solid solutions (M = Nd, Sm, Gd) in the reaction of carbon monoxide oxidation / E.Y. Liberman, E.S. Pod'elnikova, **E.A. Simakina**, T.V. Konkova, B.S. Kleusov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. - 2019. - V. 92. - № 5. - P. 655-660. (**Scopus /Web of Science**).

Либерман, Е.Ю. Каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов $M_2O_3 - Bi_2O_3 - ZrO_2 - CeO_2$, где М — Nd, Sm, Gd, в реакции окисления монооксида углерода / Е.Ю. Либерман, Е.С. Подельникова, **Е.А. Симакина**, Т.В. Конькова, Б.С. Клеусов // *Журнал прикладной химии*. – 2019. – Т. 92. – № 5304. – С. 622-627

4. Liberman, E.Y. Formation Particulars and Thermal Stability of Nanodisperse Systems $MnO_x - CeO_2$ / E.Y. Liberman, A.I. Mikhailichenko, M.V. Tsodikov, T.V. Kon'kova, **E.A. Simakina**, A.N. Morozov, V.A. Kolesnikov // *Glass and Ceramics*. – 2017. - V. 74. - P. 5-6. (**Scopus/Web of Science**).

Либерман, Е.Ю. Особенности формирования и термическая устойчивость нанодисперсных систем $MnO_x - CeO_2$ / Е.Ю. Либерман, А.И. Михайличенко, М.В. Цодиков, Т.В. Конькова, **Е.А. Симакина**, А.Н. Морозов, В.А. Колесников // *Стекло и керамика*. – 2017. – № 6. – С. 24-28.

5. Ali, I. Preparation and characterization of $SnO_2 - CeO_2$ nanocomposites: Sorption, modeling and kinetics for azorubine dye removal in water / I. Ali, T. Kon'kova, E. Liberman, **E. Simakina**, T.S. Alomar, M. Ataul Islam // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – V. 346. – P. 117119. (**Scopus**).

6. Liberman, E.Yu. Catalytic Activity of Highly Dispersed Systems PdO/Mn_{0.20}Ce_{0.80}O_{2-δ} and PdO/M_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-δ}, where M = Cu, Bi, in Complete Oxidation of Methane / E. Yu. Liberman, B. S. Kleusov, **E. A. Simakina**, T.V. Kon'kova, V.N. Grunskii, A.D. Stoyanova, A.V. Denisenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2023. – V. 96. - № 2. – P. 156-161. (Scopus/Web of Science)

Либерман, Е.Ю. Каталитическая активность высокодисперсных композиций PdO/Mn_{0.20}Ce_{0.80}O_{2-δ} и PdO/M_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-δ}, где М — Cu, Bi, в реакции полного окисления метана / Е.Ю. Либерман, Б.С. Клеусов, **Е.А. Симакина**, Т.В. Конькова, В.Н. Грунский, А.Д. Стоянова, А.В. Денисенко // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96. – № 2. – С. 162-168.

7. **Simakina, E.A.** Synthesis and Catalytic Activity of Highly Dispersed Solid Solutions Ce_{0.9}Sn_{0.1}O₂ and Ce_{0.8}Sn_{0.1}Zr_{0.1}O₂ in CO Oxidation / **E. A. Simakina**, E. Yu. Liberman, B. S. Kleusov, T.V. Kon'kova, V.N. Grunskii, A.N. Morozov, A.V. Denisenko // Inorganic Materials: Applied Research. – 2023. – Vol. 14. – № 5-6. – P. 1435-1440. (Scopus).

Симакина, Е.А. Синтез и каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов Ce_{0.9}Sn_{0.1}O₂ и Ce_{0.8}Sn_{0.1}Zr_{0.1}O₂ в реакции окисления СО / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман, Б.С. Клеусов, Т.В. Конькова, В.Н. Грунский, А.Н. Морозов, А.В. Денисенко // Перспективные материалы. – 2023. – № 4. – С.68-74.

Публикации в сборниках материалов международных и всероссийских конференций

1. **Симакина, Е.А.** Многокомпонентные церийсодержащие катализаторы экологического назначения / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Инновационные материалы и технологии». - Республика Беларусь, Минск, 2021. - С. 227-229.

2. Либерман, Е.Ю. Очистка газовых выбросов от оксидов углерода (II) и азота (II), сажи на M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O₂, где M – Pd, Pt, Ru / Е.Ю. Либерман, В.Н. Грунский, В.А. Колесников, **Е.А. Симакина**, Т.В. Конькова // Сборник тезисов докладов Всероссийской научно-практической конференции «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения». - Саратов, 2019. – Т.1. – С.60-63.

3. **Симакина, Е.А.** Нанодисперсный CeO₂: получение и каталитические свойства / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // Успехи в химии и химической технологии. - Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. – Т. 34. - № 4. - С. 89-90.

4. **Симакина, Е.А.** Перспективные каталитические композиции Ag/CeO₂ для решения экологических проблем / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2021. – Т. 2. - № 10. – С. 374-375.

5. **Симакина, Е.А.** Нанесенный катализатор Ag/CeO₂: получение и исследование каталитических свойств / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021». – Москва, 2021. –

URL: <https://lomonosov2021.chem.msu.ru/poster/nanesennyj-katalizator-ag-ceo2-poluchenie-i-issledovanie-kataliticheskikh-svoystv/>

6. **Симакина, Е.А.** Многокомпонентные твердые растворы на основе CeO_2 / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ, 2020. - С. 159-161.

7. **Симакина, Е.А.** Бикомпонентная каталитическая система $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // VIII Всероссийская конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». – Чебоксары, 2020. - С. 68-69.

8. **Симакина, Е.А.** Многокомпонентные церийсодержащие катализаторы $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ экологического назначения / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019». - Москва, 2019. – Т. 1. - С. 1001-1001.

9. Клеусов, Б.С. Нанодисперсные материалы $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$ экологического назначения / Б.С. Клеусов, Е.Ю. Либерман, А.В. Наумкин, **Е.А. Симакина** // XIV Конференция молодых учёных, аспирантов и студентов Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН «Физикохимия-2019». – Москва, 2019. – С. 57-58.

10. Либерман, Е.Ю. Термическая стабильность нанодисперсных материалов Zr-Mn-Ce-O и их каталитическая активность в реакции окисления CO / Е.Ю. Либерман, Б.С. Клеусов, **Е.А. Симакина** // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». – Иваново, ИГХТУ, 2019. - С. 328-330.

11. Либерман, Е.Ю. Катализатор $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ для процессов очистки газовых выбросов от CO и CH_4 / Е.Ю. Либерман, **Е.А. Симакина**, А.А. Раш, С.П. Моложавенко // V Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». – Кемерово, 2020. – Секция 5. - С. 98.1 – 98.3.

12. Либерман, Е.Ю. Нанодисперсные церийсодержащие системы Ce-Sn-O для решения экологических проблем / Е.Ю. Либерман, **Е.А. Симакина**, В.Н. Грунский, Т.В. Конькова // V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». - Иваново, 2021. - С. 368-369.

13. Либерман, Е.Ю. Синтез и каталитические свойства церийсодержащих композиций / Е.Ю. Либерман, В.Н. Грунский, **Е.А. Симакина**, Т.В. Конькова // Всероссийская конференция с международным участием «VII Российский день редких земель». – Новосибирск, ИНХ СО РАН, 2021. – С. 15-16.

Патенты:

1. Патент № 2688945 С1 Российская Федерация, МПК В01J 37/03(2006.01), В01J 37/08(2006.01), В01J 23/10(2006.01), В01J 23/14. Способ получения высокодисперсного каталитически активного материала для очистки газовых выбросов от монооксида углерода: № 2019100596: заявл. 14.01.2019: опубл. 23.05.2019 / Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Малышева Т.Н., **Симакина Е.А.** – 6 с.