

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

На правах рукописи



**Гаврилова Наталья Николаевна**

**Коллоидно-химические основы создания перспективных  
каталитических систем на основе  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$**

02.00.11 – Коллоидная химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, с.н.с.  
**Ермакова Людмила Эдуардовна**

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры коллоидной химии.

Доктор химических наук, профессор  
**Остроушко Александр Александрович**

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры физической и неорганической химии, заведующий отделом химического материаловедения.

Доктор химических наук, профессор  
**Цодиков Марк Вениаминович**

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева», заведующий лабораторией «Каталитических нанотехнологий».

Защита состоится «06» апреля 2021 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета РХТУ.02.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале (ауд.443).

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/](https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/)

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г

Ученый секретарь

диссертационного совета РХТУ.02.01

к.х.н., доцент



Мурашова Н.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Золь-гель метод известен уже более 70 лет и в настоящее время реализован в промышленных масштабах для получения различных материалов: керамики, композиционных материалов, стекол, оптических покрытий, электроники, сорбентов, мембран и др. Широкое распространение золь-гель метода обусловлено целым рядом преимуществ, которыми он обладает по сравнению с традиционными технологиями.

Анализ возможностей золь-гель метода, а также тенденций в области развития технологии приготовления катализаторов показывает, что данный метод является весьма привлекательным для получения перспективных каталитических систем: нанесенных и мембранных катализаторов.

В настоящее время в области приготовления катализаторов большинство реализованных технологий, базирующихся на золь-гель методе, связаны с использованием  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это обусловлено не только широким ассортиментом продукции на их основе, но, также и степенью изученности коллоидно-химических свойств перечисленных оксидов. Однако разнообразие каталитических реакций и условий их проведения требует разработки высокоэффективных каталитических систем на основе других соединений, обладающих каталитической активностью. К таким системам можно отнести бинарные соединения: оксиды, карбиды и нитриды различных металлов, в частности оксиды  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$  и бинарные карбиды  $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ . Эти соединения проявляют каталитическую активность в ряде реакций, в том числе связанных с переработкой легких углеводородов. Особую актуальность данной тематике придает необходимость разработки импортозамещающих технологий, доля которых в производстве катализаторов в России все еще недостаточно высока.

Для целенаправленной реализации золь-гель метода получения того или иного вида катализаторов необходима разработка коллоидно-химических основ этого метода: разработать способ синтеза агрегативно устойчивых концентрированных гидрозолей, определить их основные коллоидно-химические свойства, отработать основные стадии получения каталитических систем, и выявить фундаментальную взаимосвязь между условиями проведения каждой стадии процесса и свойствами конечного продукта.

Синтез гидрозолей, представленных бинарными соединениями, представляет не только практический (с точки зрения осуществления золь-гель процесса), но также и значительный теоретический интерес. Существует ряд соединений, которые можно синтезировать в форме агрегативно устойчивых золей. Особое место среди этого ряда занимают гидрозоли  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlOOH}$ , а также оксидов молибдена переменной валентности (молибденовые сини). Перечисленные объекты обладают аномально высокой агрегативной устойчивостью. По своим свойствам (постоянство дисперсности во времени, устойчивость к добавлению электролитов) эти золи приближаются к лиофильным дисперсным системам.

Устойчивость перечисленных гидрозолей обусловлена наличием на частицах развитых поверхностных слоев. При определенных условиях на поверхности частиц образуются разрыхленные, заряженные и сильно гидратированные слои, получившие название гель-слоев. Это приводит к снижению межфазного натяжения и возникновению

сил отталкивания, обусловленных электростатическим и структурным факторами. В подобных системах при достаточно малом размере частиц могут создаваться условия, которые соответствуют критерию лиофильности Ребиндера-Щукина, то есть эти системы фактически становятся лиофильными. Данную особенность – образование развитых поверхностных слоев на поверхности частиц, можно использовать при синтезе гидрозолей бинарных соединений, одним из компонентов которых будет являться оксид с сильно лиофилизированной поверхностью, а другой компонент не будет обладать такими ярко выраженными свойствами. Информация о факторах, обеспечивающих лиофильность бинарных оксидов позволит расширить представления о природе агрегативной устойчивости гидрозолей оксидов металлов.

**Цель данной работы** заключалась в создании коллоидно-химических основ золь-гель процесса получения перспективных каталитических систем на основе гидрозолей бинарных оксидов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , а также молибденовых и молибден-вольфрамовых синей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд задач, важнейшими из которых являлись:

- разработка новых способов синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей, частицы которых представлены бинарными оксидами  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , а также гидрозолей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей;
- определение электроповерхностных, реологических и других коллоидно-химических свойств синтезированных гидрозолей, как основы для создания золь-гель технологии каталитических систем, а также факторов их агрегативной устойчивости.
- отработка основных стадий золь-гель процесса перспективных каталитических систем на основе гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , молибденовых и молибден-вольфрамовых синей.
- определение каталитической активности систем на основе  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  и  $Mo_2C-W_2C$  в реакциях полного окисления CO и углекислотной конверсии метана.

**Научная новизна.** Разработаны новые способы синтеза и синтезированы концентрированные агрегативно устойчивые гидрозоли  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , молибденовые и молибден-вольфрамовые сини с различным мольным соотношением оксидов и узким распределением частиц по размерам. Выявлены закономерности формирования частиц, показана возможность регулирования их основных характеристик.

Впервые проведены систематические исследования основных коллоидно-химических свойств гидрозолей бинарных оксидов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, такие как: состав, морфология, плотность, электрофоретическая подвижность частиц. Определены области pH агрегативной устойчивости гидрозолей и пороги коагуляции в присутствии различных электролитов, а также их реологические свойства. Установлено влияние состава частиц, условий их получения на основные коллоидно-химические свойства гидрозолей.

Впервые определены факторы агрегативной устойчивости исследуемых систем. Установлено, что основной вклад в агрегативную устойчивость гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , молибденовых, и молибден-вольфрамовых синей дает структурный фактор устойчивости, обусловленный наличием развитых гидратных слоев на поверхности частиц.

Отработаны основные стадии золь-гель процесса получения перспективных каталитических систем. Выявлены закономерности термического разложения ксерогелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  различного состава, определены условия образования твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  различных модификаций и особенности формирования пористой структуры.

Определены условия синтеза  $Mo_2C$  и  $Mo_2C - W_2C$  путем термического разложения ксерогелей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей. Установлено влияние углеродсодержащего прекурсора (органического восстановителя в синтезе золь) на морфологию, фазовый состав и пористую структуру карбидов  $Mo_2C$  и  $Mo_2C - W_2C$ .

Установлены коллоидно-химические закономерности получения нанесенных и мембранных катализаторов на основе  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  и  $Mo_2C$ . Показана их высокая каталитическая активность на примере реакции окисления CO и углекислотной конверсии метана.

**Практическая значимость.** В результате проведенных исследований разработаны способы синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, пригодных для получения каталитических материалов.

Полученные экспериментальные данные и их теоретическое обобщение легли в основу создания коллоидно-химических основ получения каталитических систем на основе  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  и  $Mo_2C - W_2C$ .

Разработаны основные стадии получения нанесенных катализаторов  $Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$  с воспроизводимыми свойствами, которые были испытаны в реакциях окисления CO. Многокомпонентный катализатор  $CuO/Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$ , полученный золь-гель методом, проявляет активность, сопоставимую с активностью катализаторов на основе металлов платиновой группы.

С использованием гидрозолей молибденовых синей разработаны основные стадии получения мембранных катализаторов с различной архитектурой, показавшие высокую активность и эффективность в реакции углекислотной конверсии метана.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Подход к целенаправленному синтезу агрегативно устойчивых гидрозолей бинарных оксидов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  и молибден-вольфрамовых синей с лиофилизированной поверхностью.
- Результаты комплексного анализа основных коллоидно-химических свойствах гидрозолей бинарных оксидов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, а также факторах, обеспечивающих их агрегативную устойчивость.
- Условия проведения основных стадий золь-гель процесса для получения нанесенных и мембранных катализаторов на основе  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  и  $Mo_2C-W_2C$ , способы управления морфологией каталитического слоя.
- Результаты каталитических испытаний образцов нанесенных и мембранных катализаторов, синтезированных с использованием гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, подтверждающих эффективность применения золь-гель метода для синтеза перечисленных каталитических систем.

**Достоверность результатов.** Результаты, включенные в диссертационную работу, получены на основании исследований, проведенных с использованием

взаимодополняющих современных методов исследования, таких как фотон-корреляционная спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии, электронография, порошковая рентгеновская дифрактометрия, рентгенофотозлектронная спектроскопия, спектроскопия КРС, ИК-спектроскопия, дифференциально-термический анализ, спектральный абсорбционный анализ, низкотемпературная адсорбция.

В работе в качестве основной инструментальной базы использовано оборудование Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Центров коллективного пользования им. Д.И. Менделеева и Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Результаты исследования были представлены на конференциях различного уровня. Достоверность результатов подтверждается их публикацией в рецензируемых научных журналах.

**Связь темы с плановыми исследованиями и финансовая поддержка работы.** Разделы работы и отдельные ее этапы выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 10-03-01002\_a, 12-03-90030-Бел\_a, 15-03-08183\_a), программы Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания для выполнения научно-исследовательских работ (проект № 3.5150.2011), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (государственный контракт П1001), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (Соглашение № 14.583.21.0064).

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, разработке методик эксперимента, проведении и интерпретации результатов экспериментов, формулировании научных положений и выводов.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований: сотрудникам МГУ им. М.В. Ломоносова к.х.н. С.С. Абрамчуку, к.х.н. А.Г. Богданову, к.х.н. А.В. Гаршеву, к.х.н. А.А. Елисееву, сотрудникам РХТУ им. Д.И. Менделеева д.х.н. Назарову В.В., д.х.н. Шабановой Н.А., к.х.н. М.А. Мячиной, М.Д. Баженовой (кафедра коллоидной химии), к.т.н. В.В. Скудину (кафедра химической технологии углеродных материалов), д.х.н. В.Н. Сапунову (кафедра химической технологии основного и нефтехимического синтеза), к.х.н. В.Е. Кочурихину (кафедра химии и технологии кристаллов).

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: XXI Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010), Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Иваново, 2010; Тула, 2012), Всероссийской научной конференции «Мембраны» (Москва, 2010; Владимир, 2013), Всероссийской конференции «Золь-гель синтез и исследования неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель» (Санкт-Петербург, 2010; Ереван, 2016), 10-th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (St. Petersburg, 2011), Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011;

Екатеринбург, 2016; Санкт-Петербург, 2019), Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Москва, 2011; Самара, 2014; Нижний Новгород, 2017), Международном симпозиуме «Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе»: (Минск, 2011), Всероссийской конференции по химической технологии (Москва, 2012), International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics. (Moscow, 2013; Saint Petersburg, 2018), Международном конгрессе по химии и химической технологии «МКХТ» (Москва, 2009 – 2020 гг.), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плес, 2016; Кострома, 2018; Суздаль 2019), Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013, 2016), XXIII International Conference on Chemical Reactors (Гент, 2018), The Fifth International Scientific Conference «Advances in synthesis and complexing» (Москва, 2019), 33<sup>d</sup> Conference of The European Colloid and Interface Society «ECIS» (Лёвен, 2019), XI International Conference «Mechanisms of catalytic reactions» (Сочи, 2019), 2<sup>nd</sup> International Online-Conference on Nanomaterials (IOCN-2020).

**Публикации.** По результатам исследования опубликовано 105 работ, включая 24 статьи в рецензируемых ведущих отечественных и зарубежных журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, 1 патент РБ (полезная модель), 80 тезисов докладов на конференциях.

Результаты диссертации включены в отчеты о НИР по проектам и грантам, указанным в разделе «Связь темы с плановыми исследованиями и финансовая поддержка работы».

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы, содержащего 442 источника. Диссертация изложена на 415 страницах, содержит 230 рисунков и 43 таблицы.

**Соответствие содержания диссертации паспорту специальности.** По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.11 Коллоидная химия, охватывающая проблемы синтеза высокодисперсных систем – золей, изучению их структуры и свойств (области исследования пп. 1, 4), а также разработки коллоидно-химических принципов создания нанокompозитов и наноструктурированных систем (область исследования п. 6).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе «Золь-гель технология»** описывается современное состояние золь-гель технологии и перспективы ее развития в области получения гетерогенных катализаторов.

Анализ литературных источников в области применения золь-гель процесса к синтезу каталитических систем показывает, что в настоящее время успехи в разработке золь-гель синтеза связаны в основном с использованием  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако разнообразие каталитических реакций требует разработки высокоэффективных

каталитических систем на основе других соединений, обладающих большей каталитической активностью. К таким системам можно отнести бинарные соединения: оксиды, карбиды и нитриды различных металлов. В связи с вышеизложенным была поставлена цель – разработать коллоидно-химические основы синтеза каталитических систем на основе  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$ .

**Вторая глава - «Синтез и свойства гидрозолей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ »** - посвящена разработке способа синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и определению их основных коллоидно-химических свойств.

Для направленного синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей бинарных оксидов  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  был предложен подход, основанный на пептизации осадка, полученного совместным гидролизом неорганических солей (нитрата церия III и оксинитрата циркония). Синтез гидрозолей данным способом состоит из трех основных стадий: получение нерастворимого осадка (в результате гидролиза смеси солей), промывка осадка от остаточного содержания электролитов и пептизация осадка с получением агрегативно устойчивых золей.

На первой стадии синтеза основной задачей является обеспечение условий для протекания совместного гидролиза солей и образования совместного продукта. В качестве гидролизующего агента использовали водный раствор аммиака. Смеси солей готовили таким образом, чтобы конечные продукты соответствовали составам  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  (где  $x = 0,9; 0,8; 0,5$  и  $0,2$ ). Эти составы выбраны как наиболее часто используемые в различных каталитических композициях.

Были определены условия получения совместного продукта гидролиза солей, а именно концентрация солей, мольное соотношение  $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^n]$ , значение pH осаждения, порядок и скорость добавления реагентов. Было обнаружено, что уже в процессе гидролиза образуются совместные гетероядерные гидроксокомплексы церия и циркония состава  $\text{Ce}_x\text{Zr}_y(\text{OH})_{2(x+y)}^{2(x+y)+}$ , дальнейшая поликонденсация которых приводит к образованию бинарных гидратированных оксидов.

Следующей стадией синтеза гидрозолей является стадия пептизации. Перед ее проведением следовала стадия промывки осадка для удаления остаточного содержания электролитов. Первым вариантом проведения пептизации является пептизация осадка при комнатной температуре. Для пептизации была использована азотная кислота. Для выбора оптимального мольного соотношения  $[\text{H}^+]/[\text{Me}^{n+}]$  для воспроизводимого синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей при пептизации осадка контролировали значения pH и оптической плотности синтезируемых золей. На основании полученных зависимостей осуществлялся выбор оптимального значения  $[\text{H}^+]/[\text{Me}^{n+}]$ . Для золей с различным составом частиц  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  были определены оптимальные значения  $[\text{H}^+]/[\text{Me}^{n+}]$ , при котором образуются агрегативно устойчивые гидрозоли.

Синтезированные гидрозоли были охарактеризованы с точки зрения размера, формы, плотности и фазового состава частиц. Некоторые характеристики золей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  представлены в **табл. 1**. Гидрозоли  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , синтезированные пептизацией совместно осажденных гидратированных оксидов, представляют собой опалесцирующие дисперсии светло-желтого цвета. Разработанный способ позволяет синтезировать гидрозоли



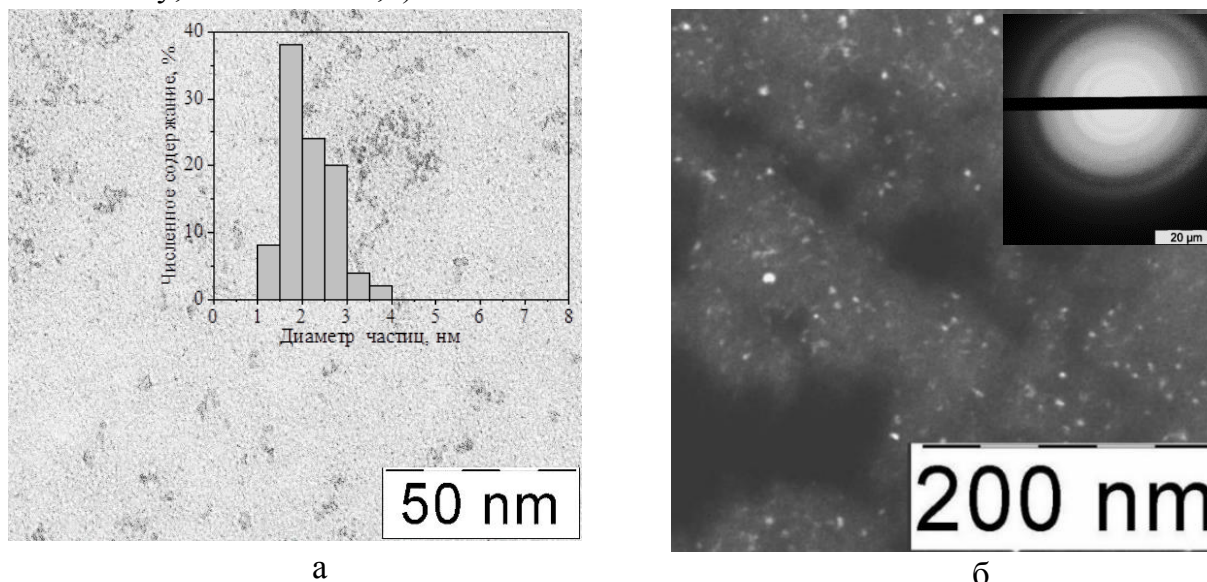
бинарных оксидов с исходной концентрацией 6 мас. %, что в 10 раз превышает возможную концентрацию гидрозоля  $\text{CeO}_2$ , синтезированного в аналогичных условиях. Это указывает на то, что поверхность частиц бинарных оксидов обладает большей степенью лиофильности, что позволяет синтезировать агрегативно устойчивые гидрозоли с более высокой концентрацией дисперсной фазы.

**Таблица 1.**

Некоторые характеристики гидрозолей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , полученных методом пептизации.

Свойство	$\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$			
	$x = 0,9$	$x = 0,8$	$x = 0,5$	$x = 0,2$
Мольное соотношение $[\text{H}^+]/[\text{Me}^+]$	2,10	2,00	1,75	1,70
Исходная концентрация, мас. %	6,0			3,5
Максимальная концентрация, мас. %	Более 20			
Интервал размеров частиц (ПЭМ), нм	1-8	1-6	1-4	1-3
Плотность частиц, $\text{г/см}^3$	2,2	2,1	1,7	1,2

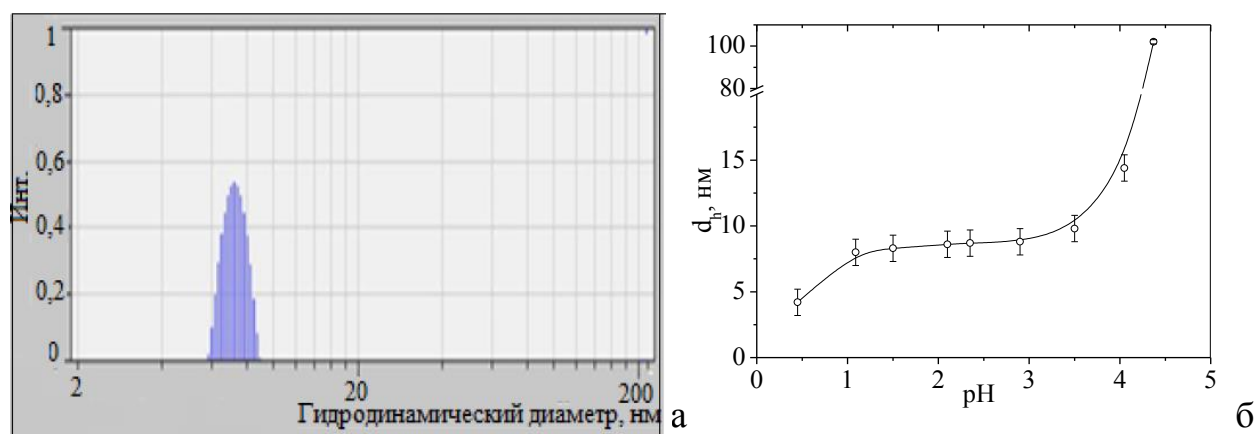
Синтезированные гидрозоли обладают достаточно узким распределением частиц по размерам. На **рис. 1,а** в качестве примера приведена микрофотография частиц гидрозоля  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  (сушка золей осуществлялась при комнатной температуре), из которой видно, что дисперсная фаза золя представлена частицами по форме близкой к сферической (фактор формы, определенный как отношение максимального размера частицы к минимальному, составляет 1,1).



**Рис. 1.** Микрофотографии (ПЭМ) частиц гидрозоля  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  в светлом (а) и темном поле (б).

Необходимо отметить, что размер частиц, а также степень их закристаллизованности зависят от состава частиц. Увеличение содержания диоксида циркония приводит к уменьшению размера частиц и степени их закристаллизованности. Плотность частиц и степень их гидратации также зависят от содержания  $\text{ZrO}_2$  в составе частиц золей (см. **табл. 1**). Рассчитанные значения плотностей частиц существенно ниже плотностей индивидуальных кристаллических оксидов. Особенно сильно это проявляется для частиц с высоким содержанием  $\text{ZrO}_2$ , которые имеют наименьшие размеры.

Значения гидродинамического диаметра частиц  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , определенные по данным фотон-корреляционной спектроскопии, зависят от их состава и значения pH дисперсионной среды. Так, например, частицы гидрозолей (см. **рис. 2**) в зоне агрегативной устойчивости гидрозоля состава  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  (в интервале значений pH от 1,0 до 3,0) имеют достаточно узкое распределение по размерам.



**Рис. 2.** Распределение интенсивности рассеянного света по гидродинамическим диаметрам частиц (а), зависимость гидродинамического диаметра частиц гидрозоля  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  от величины pH дисперсионной среды (б).

Средний гидродинамический диаметр частиц составляет 8 - 9 нм. При более низком значении pH наблюдается уменьшение гидродинамического диаметра, что обусловлено сжатием диффузной части двойного электрического слоя, а, следовательно, и уменьшением гидродинамического диаметра. Увеличение диаметра при значениях  $pH > 3,5$  связано с агрегацией частиц. Аналогичные зависимости наблюдаются и для остальных составов частиц гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ .

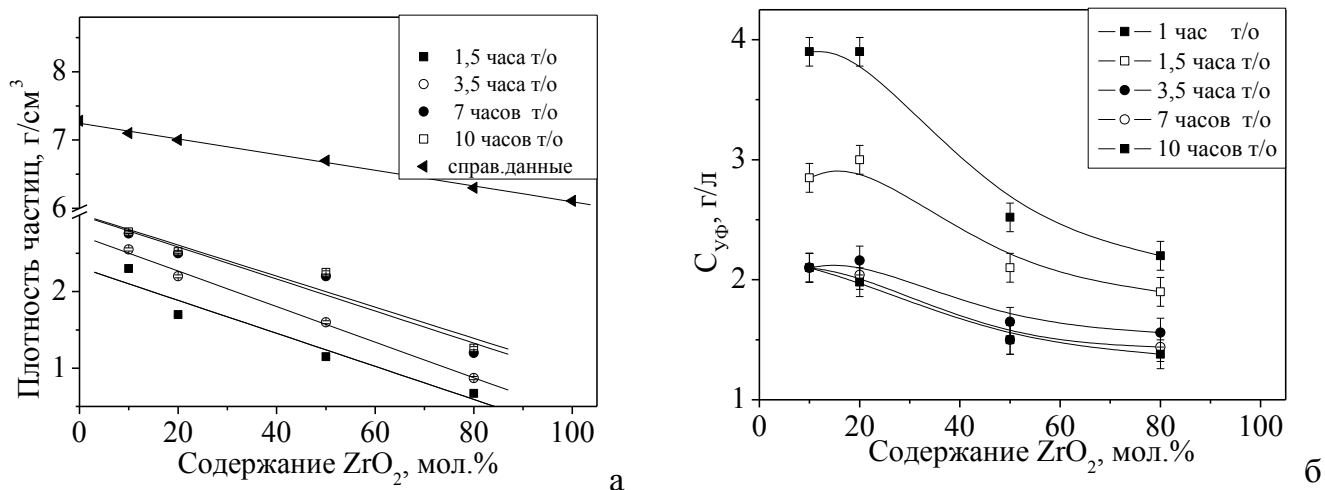
Согласно второму способу синтеза, промытый осадок гидратированных оксидов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  подвергали термообработке в присутствии азотной кислоты при температуре кипения. Данный метод используется при получении золей  $ZrO_2$ . Его основная особенность заключается в том, что термообработка осадка в течение нескольких часов сопровождается образованием прозрачного вязкого раствора поликатионных форм Zr (полимерного золя), дальнейшая термообработка которого приводит к формированию наночастиц  $ZrO_2$ .

При термообработке золей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  с высоким содержанием  $ZrO_2$  в составе частиц наблюдаются закономерности, аналогичные вышеотмеченным: вначале термообработка ведет к формированию прозрачного раствора поликатионных форм Ce-Zr. Дальнейшая термообработка приводит к формированию частиц, и образуется золь с нарастающей опалесценцией (подтверждено измерениями оптической плотности и среднего гидродинамического радиуса частиц).

Время, необходимое для получения раствора поликатионных форм и золя со сформированными частицами, зависит от состава частиц. Для системы  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  оно составляет 3,5 и 8 часов, для состава  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  – 0,5 и 7 часов соответственно. При термообработке золей с высоким содержанием  $CeO_2$  растворения не наблюдается,

процессы формирования частиц протекают быстрее за счет конденсации полимерных комплексов Ce-Zr на поверхности уже имеющих частиц. Время, необходимое для получения зольей со сформированными частицами составов  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  и  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , составляет 2,5 и 4 часа соответственно.

Согласно данным ПЭМ и данным электронографического анализа в ходе термообработки значительного роста частиц не происходит, но идет их уплотнение и кристаллизация, о чем также свидетельствуют изменения плотности частиц и содержания растворенных форм (см. рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимости плотности частиц гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  (а) и концентрации ионов церия и циркония (в пересчете на  $[CeO_2-ZrO_2]$ ) в дисперсионной среде (б) от состава частиц при различном времени термообработки.

Золи, полученные этим способом, сохраняют узкое распределение частиц по размерам. Некоторые характеристики зольей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , полученных пептизацией при повышенной температуре, представлены в табл. 2.

**Таблица 2.**

Некоторые характеристики гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , полученных пептизацией при повышенной температуре

Свойство	$Ce_xZr_{1-x}O_2$			
	x = 0,9	x = 0,8	x = 0,5	x = 0,2
Мольное соотношение $[H^+]/[Me^+]$	1,90	1,70	1,21	1,16
Исходная концентрация, мас. %	6,0			
Максимальная концентрация, мас. %	выше 20			
Интервал размеров частиц (ПЭМ), нм	1-6	1-4	1-3	1-2

Разработанные способы позволяют синтезировать золи  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  различного состава с узким распределением частиц по размерам. Независимо от способа синтеза, дисперсная фаза представлена сильно гидратированными частицами сферической формы. Способ, основанный на использовании пептизации при повышенной температуре, позволяет получать полимерные золи, золи с рентгеноаморфными частицами и золи с частично закристаллизованными частицами. Синтезированные золи могут быть сконцентрированы

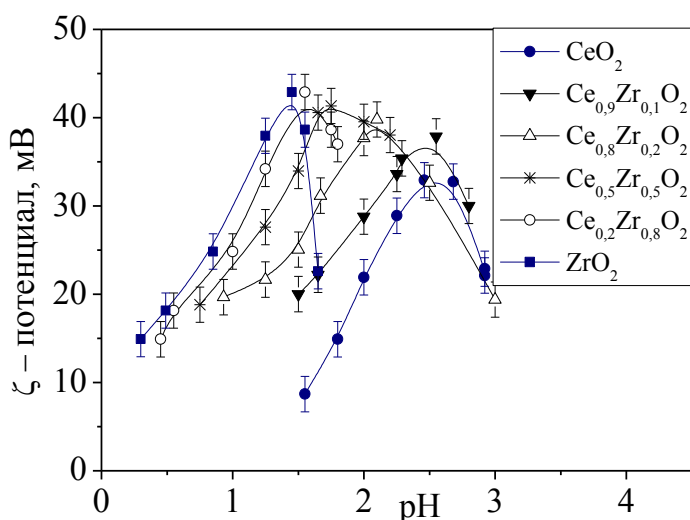
до более высокой концентрации дисперсной фазы упариванием или ультрафильтрацией. Упаривание золя может быть проведено вплоть до образования ксерогелей.

Известно, что агрегативная устойчивость гидрозолей оксидов металлов в значительной мере определяется значением pH дисперсионной среды, которое и определяет знак, величину заряда, а также состояние поверхностных слоев частиц золя.

Для синтезированных золей были определены интервалы значений pH дисперсионной среды, в пределах которых золи являются агрегативно устойчивыми. В основном, гидрозолы  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  агрегативно устойчивы в области pH от 1,0 до 3,5. При этом, при увеличении содержания  $\text{ZrO}_2$  в составе частиц золей интервал pH, в котором золи сохраняют агрегативную устойчивость, увеличивается.

С целью выяснения характера влияния pH дисперсионной среды на электроповерхностные свойства частиц золей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  были проведены измерения электрофоретической подвижности частиц золей с различным значением pH дисперсионной среды и рассчитаны значения  $\zeta$ -потенциала.

Поскольку частицы гидрозолей имеют размеры менее 10 нм, то при определенных значениях pH толщина диффузной части ДЭС сопоставима с размером частиц. Поэтому для корректного расчета величины  $\zeta$ -потенциала вводилась поправка с использованием уравнения Ошимы. Зависимости  $\zeta$ -потенциала от величины pH для гидрозолей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  различного состава приведены на **рис. 4**.



**Рис. 4.** Зависимость величины  $\zeta$ -потенциала частиц золей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  от величины pH дисперсионной среды.  $C_{\text{золя}} = 0,6$  мас. % .

Как видно из представленных данных, для всех исследуемых золей зависимости  $\zeta$ -потенциала от величины pH дисперсионной среды имеют экстремальный характер. Максимальное значение  $\zeta$ -потенциала для  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  наблюдается при значениях pH 2,25 и 1,25 соответственно, а для смешанных систем лежат внутри данного интервала. Различие в положении максимумов электрокинетического потенциала частиц золей  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  связано с положением изоэлектрической точки данных оксидов, которые лежат в интервале  $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} \text{CeO}_2 = 7,2-7,6$  и  $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} \text{ZrO}_2 = 6,5-6,7$  [1].

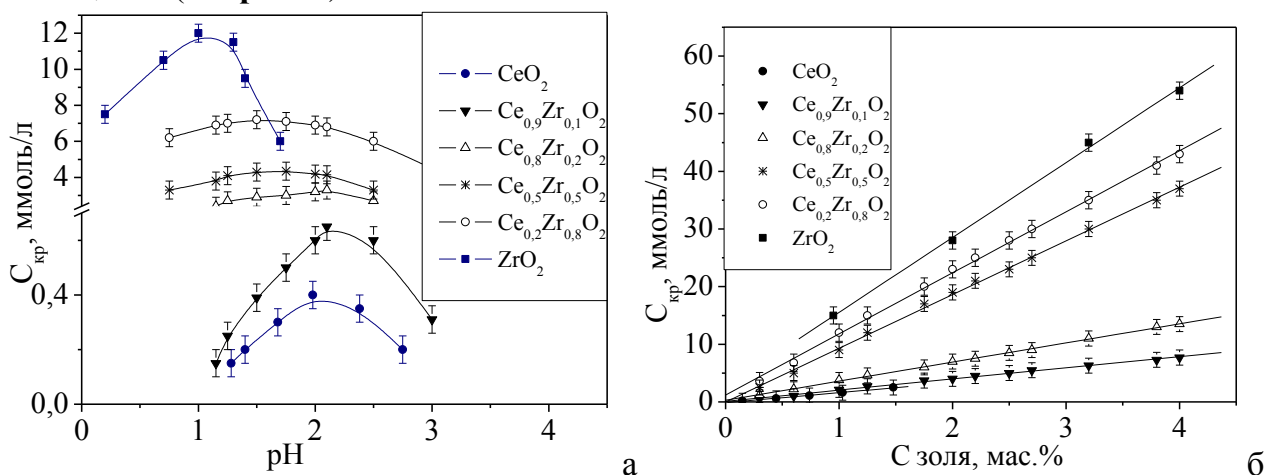
С целью выяснения характера влияния электролитов на агрегативную устойчивость исследуемых золей были проведены измерения порогов быстрой коагуляции в присутствии различных электролитов. Как показали исследования, в отличие от гидрозолей  $\text{CeO}_2$ , гидрозолы  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  обладают высокой агрегативной устойчивостью по отношению к введению электролитов типа 1:1 и 2:1.

В частности, в присутствии  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  коагуляции не наблюдается в гидрозолях рассматриваемых составов даже в насыщенных растворах этих

электролитов, хотя при этом происходит значительное снижение электрокинетического потенциала частиц золя. При добавлении  $\text{NaNO}_3$  в золи до концентрации 0,5 моль/л наблюдается снижение электрокинетического потенциала от 22,8 до 2,8 мВ. При этом в золях не наблюдается никаких изменений в течение длительного времени.

Таким образом, агрегативная устойчивость исследуемых систем не может быть объяснена наличием только электростатического фактора. Вероятно, в гидрозолях, частицы которых представлены бинарными оксидами, основной вклад в устойчивость вносит структурная составляющая, обусловленная наличием развитых гелеобразных ионизированных слоев на поверхности частиц, столь характерных для гидрозолей  $\text{ZrO}_2$ .

На **рис. 5,а** приведены зависимости порогов быстрой коагуляции от величины рН дисперсионной среды в присутствии сульфата натрия. Согласно полученным данным, исследуемые золи весьма чувствительны к введению этого электролита. Зависимости имеют экстремальный характер и смещены друг относительно друга по оси рН. Величины рН, при которых наблюдаются максимальные значения порогов коагуляции совпадают с величинами рН, при которых наблюдаются максимальные значения электрокинетического потенциала (см. **рис. 4**).



**Рис. 5.** Зависимости порогов быстрой коагуляции  $C_{кр}$ , вызванной  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , от рН дисперсионной среды (а), от концентрации золей при рН=2,1 (б). Концентрация золей  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  составляла 2 мас. %, золей  $\text{CeO}_2$  – 0,6 мас. %.

Пороги быстрой коагуляции линейно увеличиваются с ростом концентрации золя (см. **рис. 5,б**), что указывает на специфическую адсорбцию сульфат-ионов на поверхности частиц и нейтрализационный механизм коагуляции. Измерения  $\zeta$  - потенциала в присутствии сульфата натрия показали, что, при прочих равных условиях, сульфат-ионы значительно сильнее снижают  $\zeta$  - потенциал, чем нитрат-ионы. Данное различие невозможно объяснить простой разницей в ионной силе электролитов, так как снижение  $\zeta$  - потенциала до 7 мВ при добавлении нитрата натрия в золь не сопровождается коагуляцией, а при добавлении сульфата натрия потеря агрегативной устойчивости происходит и при более высоких значениях  $\zeta$  - потенциала.

Было установлено, что в области рН сохранения агрегативной устойчивости гидрозоли являются ньютоновскими жидкостями. В этих условиях были получены концентрационные зависимости вязкости гидрозолей от величины рН и состава частиц

$\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ . Вязкость гидрозолей зависит как от концентрации дисперсной фазы, так и от величины рН дисперсионной среды. Увеличение значения рН дисперсионной среды приводит к росту вязкости золей. Отклонения от уравнения Эйнштейна наблюдаются как в области низких, так и высоких значений концентрации дисперсной фазы. Интервал линейности приведенных зависимостей зависит от величины рН, и уменьшается с увеличением его значения

Отклонения от закона Эйнштейна, наблюдаемые в области разбавленных золей связаны с влиянием полиэлектролитного эффекта. Более резкое увеличение вязкости (чем это предсказывает уравнение Эйнштейна) при увеличении концентрации дисперсной фазы, обусловлено проявлением электровязкостных эффектов. Концентрационные кривые удельной вязкости находятся в хорошей корреляции с расчетами среднего расстояния между частицами золей (расчет базировался на предположении, что при увеличении концентрации частиц и возникновении стесненных условий, образуется простейшая кубическая упаковка)

Для дальнейшей обработки реологических данных (определению толщины поверхностных слоев) с применением уравнения Эйнштейна были использованы данные, удовлетворяющие условиям, при которых не происходит возникновения вторичного электровязкостного эффекта за счет перекрытия диффузных частей ДЭС. Некоторые результаты проведенных расчетов (использована аналитическая концентрация дисперсной фазы) приведены в **табл. 3**.

**Таблица 3.**

Результаты расчетов толщины поверхностных слоев частиц золей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ .

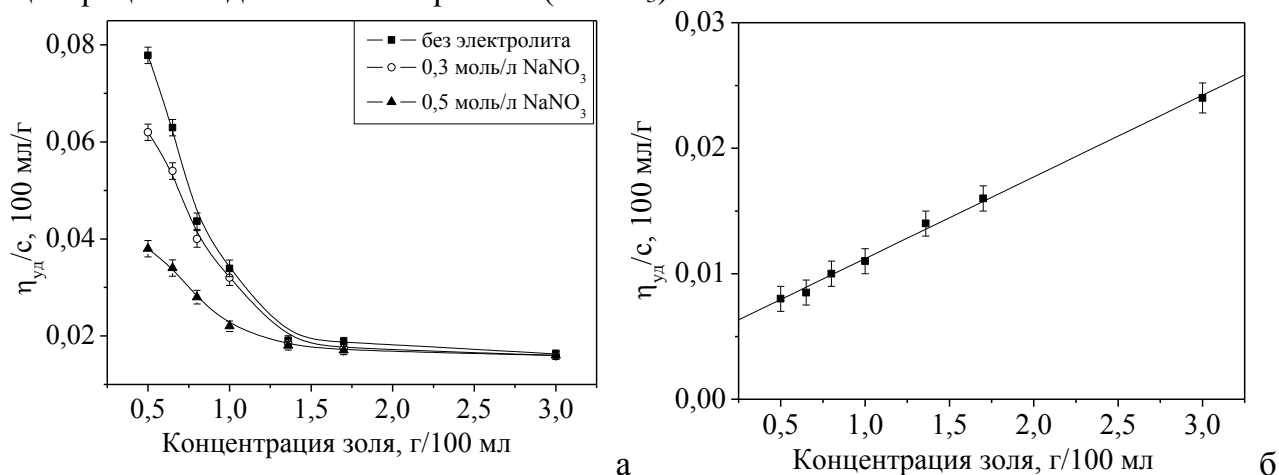
Состав частиц	рН	d нм (ПЭМ)	$\delta$ , нм	Доля поверхн. слоя в объеме частицы, %
$\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$	2,3	4,2	1,2	36
$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ ,	2,0	3,7	1,5	44
$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	1,5	2,1	1,7	61
$\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$	1,2	1,7	1,9	69

Как видно из результатов проведенных расчетов толщина поверхностного слоя частиц гидрозолей составляет от 1,0 до 1,9 нм. Ее величина зависит как от значения рН, так и от состава частиц. При увеличении содержания диоксида циркония в составе частиц наблюдается закономерное увеличение вклада поверхностных слоев в объем частицы.

В качестве характеристики лиофильности поверхности частиц гидрозолей может быть использована константа  $K'$  уравнения Хаггинса. Применимость этого подхода была установлена для гидрозолей  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ . Для определения констант уравнения Хаггинса результаты измерений вязкости гидрозолей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  представляют в виде концентрационных зависимостей приведенной вязкости, но линейная зависимость, которую следовало бы ожидать в соответствии с уравнением Хаггинса, не наблюдается практически ни при одном значении рН.

При исследовании растворов полиэлектролитов, для приведения концентрационных зависимостей приведенной вязкости к линейному виду, то есть для подавления полиэлектролитного эффекта, используют добавки индифферентных электролитов. Была предпринята попытка применить этот прием и в настоящей работе, для чего использовали

добавки нитрата натрия. Некоторые результаты приведены на **рис. 6,а** в форме концентрационных зависимостей приведенной вязкости золей при различной концентрации введенного электролита ( $\text{NaNO}_3$ ).



**Рис. 6.** Влияние индифферентного (а) и неиндифферентного (б) электролитов на концентрационную зависимость приведенной вязкости гидрозолей  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ .

Как видно из представленных данных, линеаризовать концентрационные зависимости приведенной вязкости золей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  в присутствии нитрата натрия не удастся. В свою очередь, это согласуется с высокой лиофильностью исследуемых золей (в растворах  $\text{NaNO}_3$  эти золи не коагулируют).

Иная ситуация наблюдается при введении специфически адсорбирующихся сульфат-ионов. На **рис. 6,б** приведена зависимость приведенной вязкости от концентрации золя в присутствии сульфата натрия. Согласно полученным данным, привести концентрационную зависимость к линейному виду можно введением сульфат-ионов при концентрациях, близких к порогу быстрой коагуляции. Эти ионы имеют высокую константу комплексообразования с ионами циркония и способны вытеснять молекулы воды из внутренней координационной сферы поверхностных ионов церия и циркония, что и приводит к нейтрализации заряда и разрушению гидратных оболочек частиц золей.

Линейная зависимость приведенной вязкости позволяет оценить величину константы уравнения Хаггинса в присутствии сульфат-ионов. В данном случае расчет приводит к  $K'=2,9$ . Полученные значения близки к таковым для гидрозолей  $\text{ZrO}_2$ , определенных в присутствии сульфат-ионов, что позволяет сделать вывод о том, что поверхность частиц золей  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  близка по степени лиофильности к поверхности частиц золя  $\text{ZrO}_2$  несмотря на то, что в составе частиц исследуемого золя содержится 50 мол. % диоксида церия, гидрозоли которого являются значительно менее лиофильными.

Предположение о высокой степени гидратации частиц подтверждают и данные о повторном самопроизвольном диспергировании ксерогелей в воде с образованием золей. При этом температура сушки ксерогелей может быть достаточно высокой. Ксерогели, полученные сушкой при температурах до  $210^\circ\text{C}$ , самопроизвольно диспергируются полностью. Ксерогели, высушенные при температуре выше  $210^\circ\text{C}$ , диспергируются частично, при этом в образовавшемся гидрозоле наблюдается некоторое количество

крупных агрегатов. Дальнейшее увеличение температуры сушки приводит к уменьшению полноты диспергируемости ксерогелей.

**Третья глава «Синтез и свойства гидрозолей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей»** посвящена разработке способов синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей и определению их основных коллоидно-химических свойств.

**Синтез и свойства молибденовых синей.** Молибденовые сини могут быть получены в результате восстановления растворов молибдатов в кислой среде. В качестве восстановителей могут быть использованы различные соединения. Поскольку синтезированные дисперсии планируется использовать как прекурсор для получения карбидов молибдена и вольфрама, то в качестве восстановителей в данной работе рассматривались исключительно органические соединения, являющиеся одновременно и источником углерода для формирования карбидов.

Известно, что образование частиц молибденовых синей (гигантских молибденосидных кластеров) происходит вследствие самоорганизации комплексов молибдена, образованных комплексами  $\text{Mo}^V$  и  $\text{Mo}^{VI}$  при определенном значении pH дисперсионной среды [2,3]. Факт их формирования подтверждается появлением интенсивного синего цвета и изменением электронного спектра поглощения. Для создания условий поликонденсации ионов молибдата с последующей их организацией в крупные кластеры оксида молибдена (частицы молибденовых синей) необходимо определить оптимальные мольные соотношения реагентов: восстановитель/ $\text{Mo}$  ( $[\text{R}]/[\text{Mo}]$ ), кислота/ $\text{Mo}$  ( $[\text{H}]/[\text{Mo}]$ ) и установить значение pH, при котором образуются стабильные гидрозолы молибденовых синей.

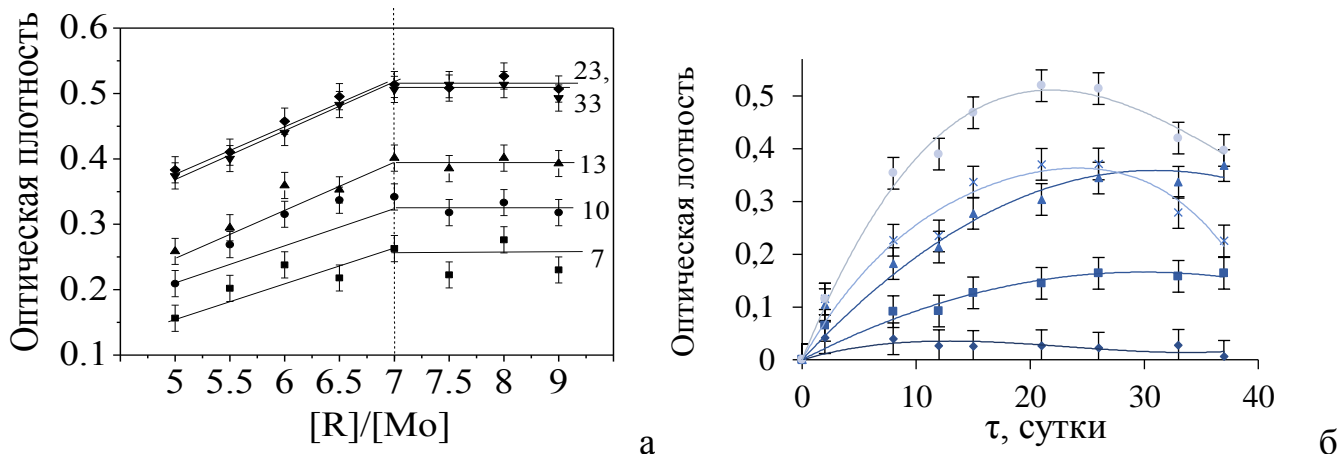
Было установлено, что при использовании глюкозы или гидрохинона в качестве восстановителя в первые сутки протекает окислительно-восстановительная реакция, что подтверждается изменениями ОВП исследуемых систем. В ходе восстановления образуется определенное количество восстановленного  $\text{Mo}^V$ , который вместе с  $\text{Mo}^{VI}$ , участвует в образовании молибденосидных кластеров.

Подобный процесс самоорганизации, приводящий к увеличению концентрации частиц, протекает длительное время и завершается на 21 - 23 сутки, что находит отражение на зависимости оптической плотности, измеренной при длине волны 750 нм. Максимальное значение оптической плотности, а следовательно, и максимальная концентрация частиц достигается при мольном соотношении  $[\text{R}]/[\text{Mo}]=7$  (восстановитель - глюкоза),  $[\text{R}]/[\text{Mo}]=4$  (восстановитель - гидрохинон) (**рис. 7**). При меньшем значении  $[\text{R}]/[\text{Mo}]$  образуется меньшее количество частиц, при большем указанного значения – количество частиц не изменяется (восстановитель - глюкоза), или система теряет агрегативную устойчивость (восстановитель - гидрохинон).

Образование частиц дисперсной фазы (молибденосидных кластеров) в исследуемых образцах устанавливалось по данным фотон-корреляционной спектроскопии. При наличии в системах исходных строительных блоков, содержащих  $\text{Mo}^V$   $\text{Mo}^{VI}$ , центров рассеяния света не фиксируется. При формировании кластеров наблюдается интенсивное рассеяние

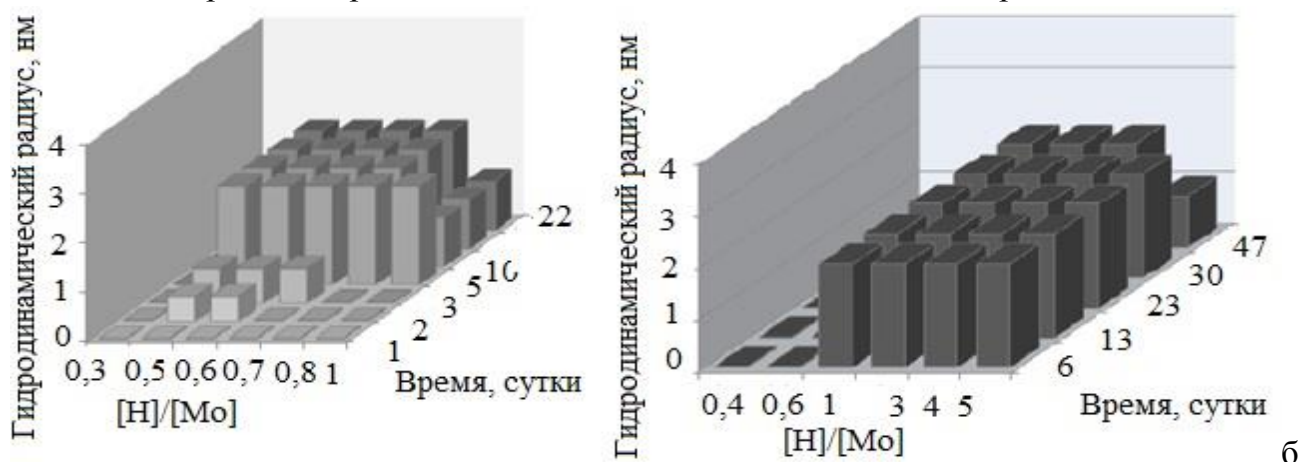


света, преобладающий гидродинамический радиус частиц дисперсной фазы в исследуемых системах составляет 2 нм.



**Рис. 7.** Изменение оптической плотности образцов молибденовой сини с разным соотношением  $[R]/[Mo]$  во времени. Восстановитель: глюкоза (а), гидрохинон (б).

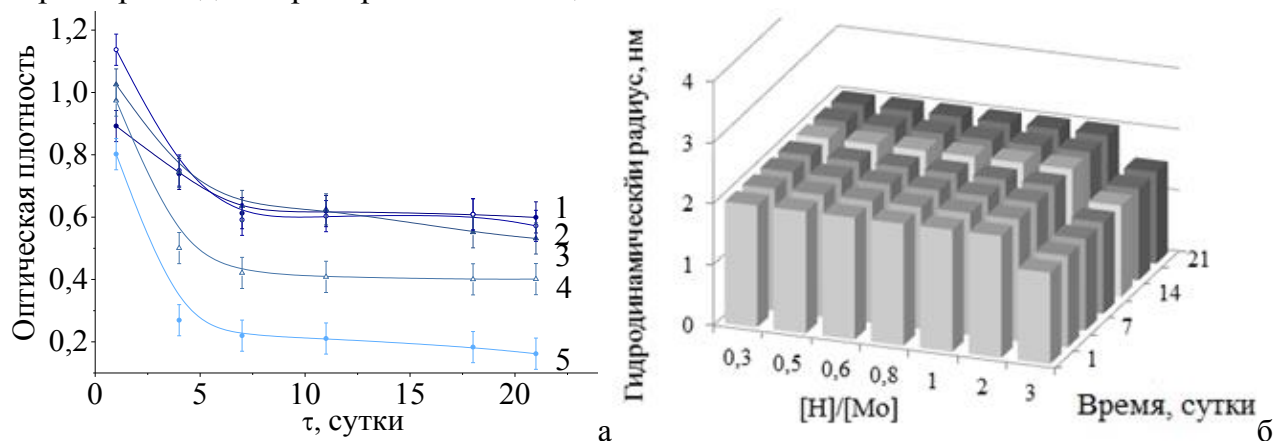
Скорость образования частиц определяется мольным соотношением  $[H]/[Mo]$  (рис. 8). Существует область значений  $[H]/[Mo]$ , в которой скорость образования наибольшая. Для глюкозы эта область составляет 0,5 - 0,8 (что соответствует значениям рН от 1,7 до 2,1), при этом максимальное количество частиц молибденовых синей наблюдается при  $[H]/[Mo] = 0,5$ . Для гидрохинона эта область составляет 1,0-5,0 (что соответствует значениям рН от 0,75 до 1,5), максимум частиц наблюдается при  $[H]/[Mo] = 1,5$ . При значениях меньше указанных интервалов образования частиц молибденовых синей не происходит.



**Рис. 8.** Зависимость гидродинамического радиуса молибденооксидных кластеров от соотношения  $[H]/[Mo]$  и времени хранения образцов, синтезированных с использованием глюкозы (а) и гидрохинона (б) в качестве восстановителя.

При использовании аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя наблюдаются несколько иные закономерности образования частиц молибденовых синей. Использование аскорбиновой кислоты позволяет синтезировать дисперсии молибденовых синей при мольном соотношении  $[R]/[Mo]$  до 1,0. Это связано с тем, что восстановление молибдатов может осуществляться как за счет переноса электронов, так и за счет одновременного переноса электронно-протонных пар.

Процесс формирования частиц завершается в первые сутки после синтеза (рис. 9). Однако данные системы характеризуются наименьшей стабильностью. С течением времени изменения, происходящие с аскорбиновой кислотой, приводят к смещению равновесия в сторону разрушения кластеров до исходных строительных блоков. Величина гидродинамического радиуса не меняется и составляет 2,0 нм, которая является характерной для торообразных частиц.



**Рис. 9.** Изменение оптической плотности образцов молибденовой сини (восстановитель - глюкоза) с разным соотношением  $[R]/[Mo]$  во времени (а). Зависимость гидродинамического радиуса молибденокисдных кластеров от  $[H]/[Mo]$  и времени хранения образцов (восстановитель – аскорбиновая кислота).

Таким образом, показано, что для получения молибденовых синей можно использовать такие органические восстановители как глюкоза, гидрохинон и аскорбиновая кислота. Образование частиц молибденовых синей происходит при определенных соотношениях реагентов, т.е. мольных соотношениях  $[R]/[Mo]$  и  $[H]/[Mo]$ . В табл. 4 приведены условия синтеза, позволяющие получать дисперсии с максимальным содержанием молибденокисдных торообразных кластеров.

**Таблица 4.**

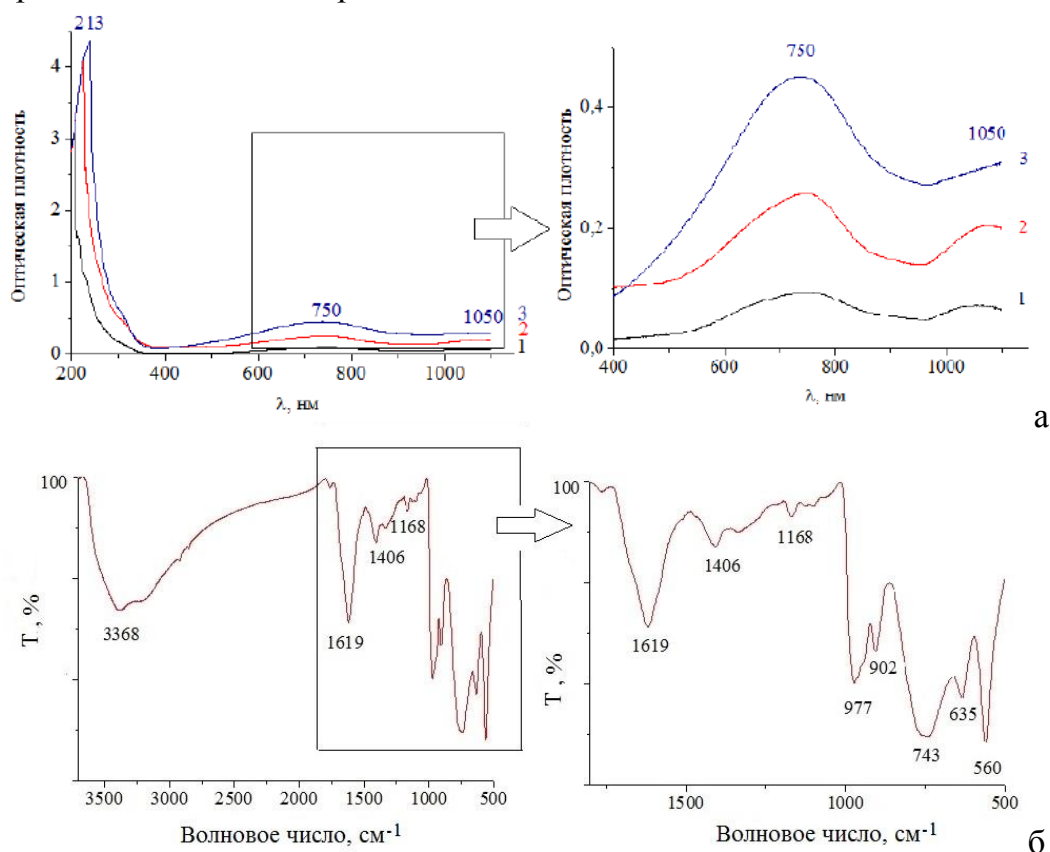
Условия синтеза агрегативной устойчивых гидрозолей молибденовых синей, полученных с использованием глюкозы, гидрохинона и аскорбиновой кислоты.

Условия синтеза	Восстановитель		
	Глюкоза	Гидрохинон	Аскорбиновая кислота
Интервал $[R]/[Mo]$	5,0-9,0	3,0-6,0	0,6 – 5,0
опт. $[R]/[Mo]$	7,0	4,0	0,6-1,0
Интервал $[H]/[Mo]$	0,5-0,8	1,0-4,0	0,5-1,0
опт. $[H]/[Mo]$	0,5	3,0	0,8
интервал pH	1,7-2,1	0,7-1,5	1,7-2,1
опт. pH	2,1	0,7	1,7

Разработанные способы синтеза позволяют синтезировать гидрозоли молибденовых синей с концентрацией 2,0 мас. %. Гидрозоли могут быть сконцентрированы до более высокой концентрации дисперсной фазы. Упаривание золя может быть проведено вплоть до образования ксерогелей.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, диаметр частиц молибденовых синей, полученных с использованием различных восстановителей, составляет  $3,0 \pm 0,5$  нм. Данное значение хорошо согласуется с размерами торообразных кластеров молибдена, размеры которых составляют 3,6 нм. Для характеристики состава частиц использовалась оптическая, ИК спектроскопия и данные РФЭС. Анализу подвергались частицы, предварительно выделенные из гидрозолей.

На **рис. 10** приведены спектры электронного поглощения дисперсии, полученной диспергированием в воде выделенных частиц молибденовых синей. На электронных спектрах поглощения присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 750 и 1050 нм. Наличие максимума поглощения в видимой части спектра свидетельствует о частичном восстановлении соединений  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  (полоса d-d перехода). Вторая полоса в ближней ИК области является полосой интервалентного переноса заряда  $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ . Наблюдаемые полосы, согласно литературным данным, являются характерными для молибденовых синей, которые содержат тороидальные кластеры  $\text{Mo}_{176}$  или семейства  $\text{Mo}_{154-x}$ , к которым относятся кластеры состава  $\text{Mo}_{152}$ ,  $\text{Mo}_{150}$ ,  $\text{Mo}_{148}$ ,  $\text{Mo}_{142}$  и  $\text{Mo}_{138}$ .



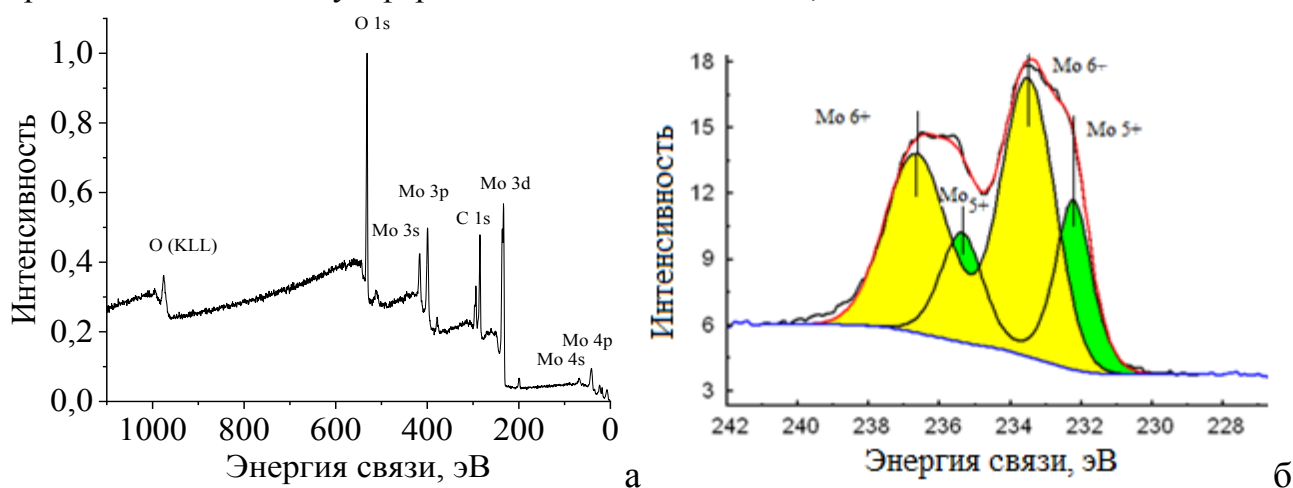
**Рис. 10.** Спектры электронного поглощения (а) дисперсий молибденокисдных кластеров, выделенных из синей, синтезированных с использованием различных восстановителей: глюкозы (1), гидрохинона (2), аскорбиновой кислоты (3). ИК-спектр частиц молибденовых синей (б), синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты.

В настоящее время установлено, что состав тороидальных кластеров в основном определяется значением рН дисперсионной среды при синтезе молибденовых синей. Кластеры состава  $\text{Mo}_{172}$  образуются при значениях рН  $\ll 1,0$ , увеличение рН до значений 1,2 – 2,0 позволяет синтезировать кластеры состава  $\text{Mo}_{154}$ . Дальнейшее повышение рН

приводит к образованию дефектных структур  $Mo_{154-x}$ :  $Mo_{148}$  (pH = 1,7),  $Mo_{142}$  (pH = 2,5 – 3,3) и  $Mo_{138}$  (pH = 3,4-4,5) [2, 3]. В данной работе в рассматриваемом интервале значений pH образования молибденовых синей можно предположить наличие кластеров семейства  $Mo_{154-x}$ . Данные предположения подтверждаются результатами ИК-спектроскопии, которые приведены на **рис. 10,б**. Набор полос поглощения, соответствующих колебаниям полиоксомолибдатного каркаса (область менее  $1000\text{ см}^{-1}$ ), хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными. Подобный набор полос наиболее близко соответствует структуре торообразных кластеров семейства  $Mo_{154-x}$ .

Также следует отметить наличие у частиц молибденовых синей большого количества водородных связей  $\nu(\text{OH}\dots\text{H})$ , о чем свидетельствует широкая полоса в области  $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ . Данные результаты хорошо согласуются с литературными данными, в которых отмечалась высокая концентрация OH групп на поверхности тороидальных частиц, а также наличие аквалигандов и внутрикластерных молекул воды (включая внутреннее пространство тора). Полосы, наблюдаемые в районе  $1620\text{ см}^{-1}$ , соответствуют деформационным колебаниям воды  $\delta\text{H}_2\text{O}$ .

Для подтверждения наличия в анализируемых образцах восстановленного молибдена  $Mo^V$  использовалась РФЭС-спектроскопия. Обзорный спектр частиц молибденовых синей приведен на **рис. 11**, а (приведены результаты для частиц, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя). Молибден в молибденоксидных кластерах, синтезированных в присутствии аскорбиновой кислоты, представлен в виде двух форм:  $Mo^{6+} d 5/2$  и  $Mo^{6+} d 3/2$ ;  $Mo^{5+} d 5/2$  и  $Mo^{3+} d 3/2$ .



**Рис. 11.** Обзорный РФЭС спектр (а) и спектр Mo (б) молибденоксидных кластеров, выделенных из дисперсий, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты.

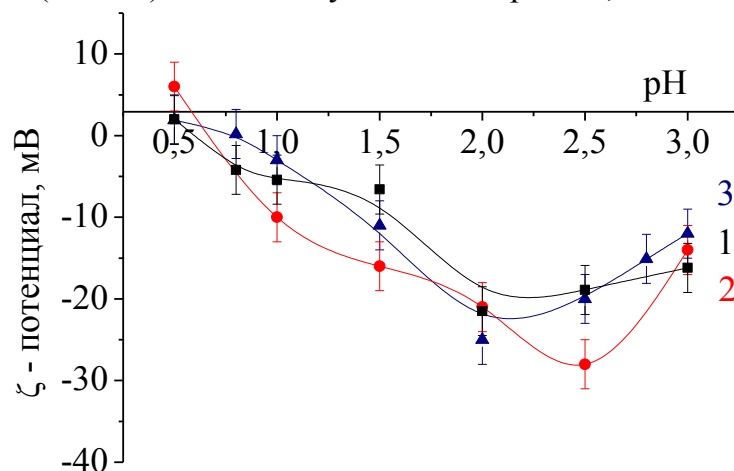
РФЭС спектроскопия подтверждает наличие восстановленного молибдена  $Mo^V$  в составе молибденоксидных кластеров. Из проведенной оценки следует, что содержание восстановленного молибдена  $Mo^V$  в молибденовых синях, синтезированных с использованием глюкозы и гидрохинона, составляет порядка 12%, с использованием аскорбиновой кислоты – 29 %. Полученные результаты согласуются с литературными данными о степени восстановления молибдена в торообразных кластерах.

Высокая гидратация находит свое отражение и в плотности частиц гидрозолей. Согласно проведенным расчетам, плотность частиц дисперсий молибденовых синей, полученных с использованием различных восстановителей составила  $1,0 - 1,1 \pm 0,05$  г/см<sup>3</sup>, что свидетельствует о достаточно высокой степени гидратации частиц. Фактически торообразные кластеры являются пустотелыми структурами с сильно лиофилизированной поверхностью за счет наличия ОН-групп и связанной H<sub>2</sub>O.

Впервые были определены области рН сохранения агрегативной устойчивости гидрозолей молибденовых синей, синтезированных с использованием органических восстановителей, а также зависимости электрокинетического потенциала от величины рН дисперсионной среды. Как показали проведенные исследования, гидрозоли сохраняют агрегативную устойчивость в области рН от 1,0 до 2,0 - 3,0. При значениях рН менее 1,0 наблюдается коагуляция частиц с последующей седиментацией и образованием осадка. При значениях рН более 3,0 происходит растворение частиц.

На **рис. 12** приведены зависимости электрокинетического потенциала от величины рН дисперсионной среды. В области значений рН от 3,0 до 0,8 частицы молибденовых синей заряжены отрицательно. Максимальное (по абсолютной величине) значение электрокинетического потенциала (-28 мВ) соответствует области рН ~ 2,0-2,5.

В области значений рН от 2,0 до 0,8 происходит падение абсолютного значения  $\zeta$ - потенциала, сопровождаемое сменой знака при значении рН, равном 0,5. Полученное значение близко к положению изоэлектрической точки для триоксида молибдена MoO<sub>3</sub>, которая согласно литературным данным, находится в интервале значений рН от 0,5 до 2,0 [1].



**Рис. 12.** Зависимость электрокинетического потенциала частиц молибденовых синей от величины рН дисперсионной среды. Восстановитель – глюкоза (1), гидрохинон (2), аскорбиновая кислота (3).

О большом вкладе а агрегативную устойчивость структурного фактора свидетельствует поведение молибденовых синей в присутствии индифферентных электролитов (на примере нитрата аммония), а также способность к повторному диспергированию ксерогелей молибденовых синей, полученных сушкой гидрозолей. Температура сушки не должна превышать 100°С. При более высоких температурах происходит значительная дегидратация частиц и разрушение кластерного аниона.

С точки зрения реологических свойств гидрозоли молибденовых синей, синтезированные с использованием аскорбиновой кислоты и гидрохинона, а также гидрозоли молибден-вольфрамовых синей представляют собой ньютоновские жидкости,

вязкость которых зависит от концентрации дисперсной фазы и величины рН дисперсионной среды.

Реологическое поведение молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы определяется в основном свойствами дисперсионной среды. Наличие в дисперсионной среде глюкозы и продуктов ее окисления оказывает сильное влияние на реологические свойства молибденовых синей. Кривые течения и зависимости вязкости от нагрузки не являются линейными, на них можно выделить несколько характерных участков, указывающих на разрушение имеющейся структуры. При этом стоит отметить, что дисперсии молибденовых синей обладают очень высокой вязкостью неразрушенной структуры (до 1500 мПас для молибденовой сини с концентрацией 7,5 мас. %), а ее разрушение происходит при очень малых значениях напряжения сдвига (менее 1 Па).

**Синтез и свойства молибден-вольфрамовых синей.** Для синтеза бинарных систем были выбраны составы молибден-вольфрамовых синей с различным мольным соотношением металлов ( $[Mo]/[W]$ ): 95/5; 90/10; 80/20 и 50/50. Выбор осуществлялся с точки зрения наиболее востребованных составов катализаторов – бинарных карбидов молибдена и вольфрама. Синтез осуществлялся с использованием гептамолибдата аммония и гексавольфрамата аммония.

При разработке способа синтеза осуществлялся выбор мольных соотношений  $[R]/[Me]$  и  $[H]/[Me]$  при использовании различных восстановителей. Как показали предварительные результаты, восстановление Mo и W наблюдается только при использовании аскорбиновой кислоты, как наиболее сильного восстановителя в рассматриваемом ряду.

Было показано, что при образовании молибден-вольфрамовых синей, наблюдаются аналогичные закономерности, что и при синтезе молибденовых синей при использовании аскорбиновой кислоты. Установлено, что существует область значений  $[R]/[Me]$ , в которой удастся синтезировать агрегативно устойчивые дисперсии молибден-вольфрамовых синей. Выше определенного значения ( $[R]/[Me] \geq 2$ ) наблюдается образование осадка. В интервале  $[R]/[Me]$  от 0,4 до 1 образуются устойчивые дисперсии, оптимальным условием для синтеза дисперсий с максимальным количеством частиц является соотношение  $[R]/[Me] = 1,0$ . Значение рН для данных условий синтеза составило от 1,60 до 1,75 в зависимости от состава частиц.

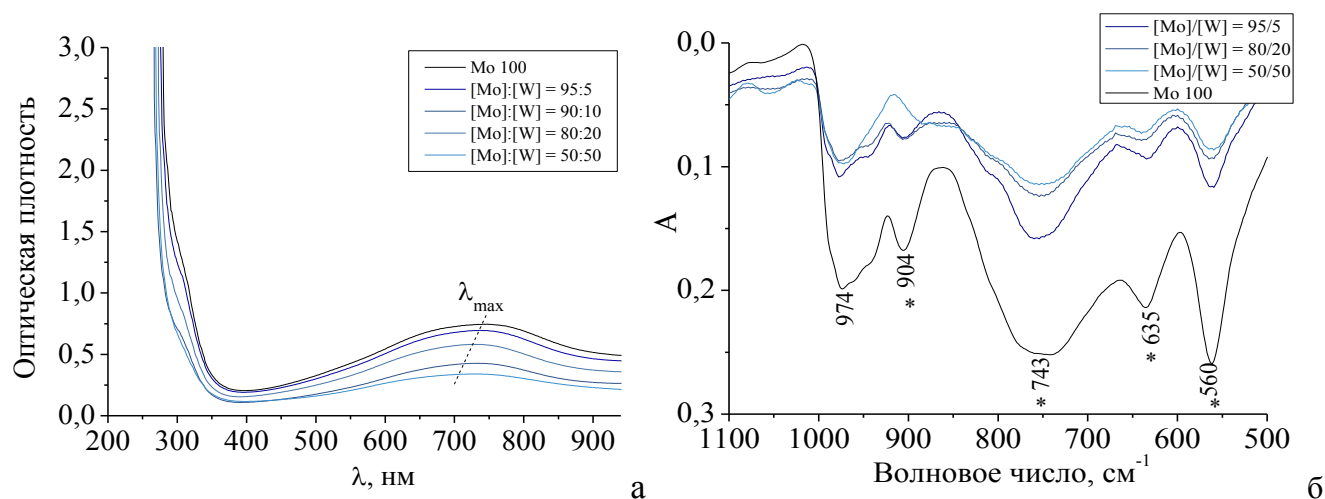
Электронные спектры поглощения синтезированных дисперсий молибден-вольфрамовых синей приведены на **рис. 13**. Как видно из представленных данных, все синтезированные системы имеют широкую полосу поглощения в области 700-750 нм.

Увеличение содержания W в системе приводит к смещению максимума поглощения в более коротковолновую область от 750 нм до 713 нм. Визуально окраска синтезированных систем отличается, системы с высоким содержанием молибдена обладают ярко синей окраской, система  $[Mo]/[W] = 50/50$  имеет сине-фиолетовую окраску, что характерно для соединений вольфрама.

Таким образом полученные результаты могут свидетельствовать о том, что ионы вольфрама встраиваются в структуру торообразных молибденосидных кластеров

(вероятно, с образованием дефектных структур), что приводит к изменению положения максимума поглощения на электронных спектрах.

Согласно данным ФКС, образование частиц молибден-вольфрамовых синей происходит через 1 сутки после смешения всех реагентов. На распределении частиц по размерам по данным ФКС наблюдается один преобладающий радиус частиц (2,0 нм). С течением времени величина гидродинамического радиуса не меняется.



**Рис. 13.** Электронные спектры поглощения образцов молибден-вольфрамовых синей, измеренные через сутки после смешения исходных реагентов (а), ИК-спектры (область 1100-500 см<sup>-1</sup>) молибден-вольфрамовых кластеров различного состава, выделенных из дисперсий, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты (б).

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, диаметр частиц молибден-вольфрамовых синей составляет  $3,0 \pm 0,5$  нм. Данное значение хорошо согласуется с размерами торообразных кластеров молибдена семейства Mo<sub>154</sub>. Для гидрозоль молибден-вольфрамовых синей, также, как и для молибденовых синей, значения плотности частиц составили  $1,00 \pm 0,05$  г/см<sup>3</sup>.

Для определения состава частиц молибден-вольфрамовых синей также была использована ИК-спектроскопия. Частицы обладают такой же высокой гидратацией, как и молибденовые сини, о чем свидетельствуют полосы, соответствующие водородным связям ν(ОН...Н), и деформационным колебаниям молекул воды δH<sub>2</sub>O. На **рис. 13,б** представлены ИК-спектры (область колебаний полиоксометаллатного каркаса) частиц с различным содержанием вольфрама. Звездочкой отмечены полосы, характерные для торообразных кластеров. Полученные зависимости свидетельствуют о сохранении в бинарных молибден-вольфрамовых синях частиц торообразной формы.

Для установления наличия в анализируемых образцах восстановленного молибдена и вольфрама использовалась РФЭС-спектроскопия. Согласно полученным результатам, спектр Мо представлен тремя дублетами: Mo<sup>6+</sup> (электроны 3d<sub>5/2</sub> и 3d<sub>3/2</sub>), Mo<sup>5+</sup> (электроны d<sub>5/2</sub> и d<sub>3/2</sub>) и Mo<sup>6+</sup>(MoO<sub>3</sub>) (электроны с энергиями связи 234.6 и 237.7 эВ). Спектр вольфрама описывается двумя дублетами: W<sup>6+</sup> (электроны 4f<sub>5/2</sub> и 4f<sub>7/2</sub>) и W<sup>4+</sup> (электроны 4f<sub>5/2</sub> и 4f<sub>7/2</sub>). Таким образом, в составе молибден-вольфрамовых кластеров молибден существует в форме Mo<sup>V</sup> и Mo<sup>VI</sup>, а вольфрам – W<sup>IV</sup> и W<sup>VI</sup>.

Области рН устойчивости молибден-вольфрамовых синей аналогичны таковым для молибденовых синей, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты. При значениях рН менее 1,0 наблюдается коагуляция частиц с последующей седиментацией и образованием осадка. При рН более 2,5 наблюдается растворение частиц и обесцвечивание образцов. Зависимость  $\zeta$ -потенциала частиц бинарных систем от величины рН дисперсионной среды аналогична той, что наблюдается у молибденовых синей. В области рН от 3,0 до 0,8  $\zeta$ -потенциал является отрицательным, при этом максимальное по абсолютной величине значение электрокинетического потенциала для молибден-вольфрамовых синей соответствует области рН  $\sim$  2,0-2,5.

Необходимо отметить, что агрегативная устойчивость бинарных молибден-вольфрамовых синей в присутствии электролитов (KCl, NH<sub>4</sub>Cl) близка к агрегативной устойчивости молибденовых синей. В присутствии KCl происходит коагуляция частиц с последующей седиментацией. Добавки же NH<sub>4</sub>Cl не вызывают никаких существенных изменений, гидрозоли сохраняют свою агрегативную устойчивость.

Разработанный способ синтеза позволяет синтезировать агрегативно устойчивые гидрозоли молибден-вольфрамовых синей в широком диапазоне мольных соотношении [Mo]/[W]. Электроповерхностные и реологические свойства бинарных систем аналогичны таковым для молибденовых синей, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты. Гидрозоли молибден-вольфрамовых синей обладают способностью к самопроизвольному диспергированию в воде с образованием золь требуемой концентрации без ввода дополнительного стабилизатора. Температура сушки не должна превышать 100°C.

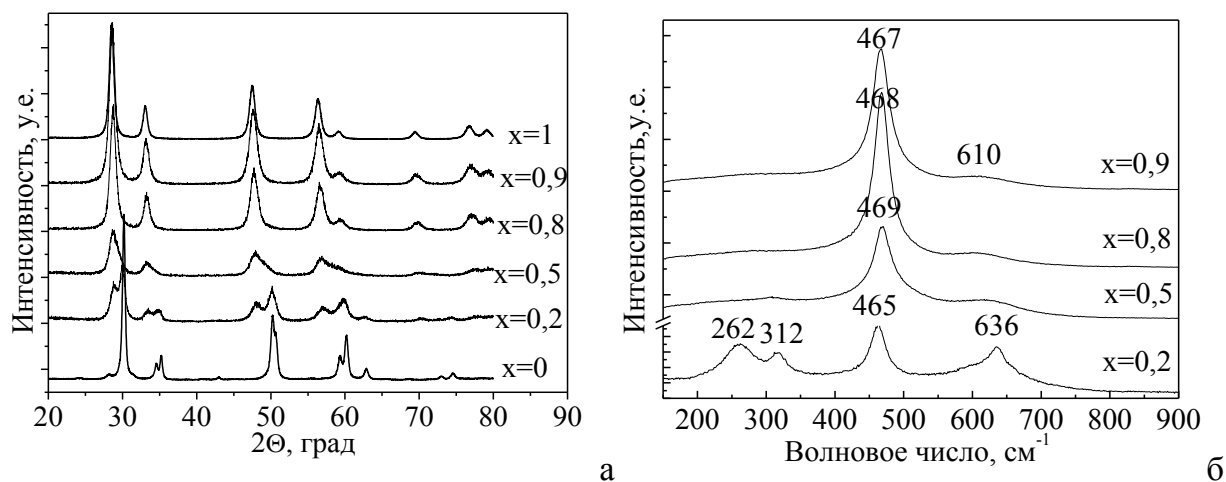
**Четвертая глава «Разработка коллоидно-химических основ получения катализаторов на основе  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ »** посвящена закономерностям формирования фазового состава и пористой структуры  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ , а также коллоидно-химическим основам формирования каталитических слоев на их основе.

**Формирование структуры и текстуры  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ .** Установлены закономерности формирования твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  при термическом разложении ксерогелей, полученных сушкой соответствующих гидрозолей. Показано, что образование твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  происходит при относительно низких температурах (450 - 600°C) по сравнению с традиционными методами получения. При температуре 450°C образуются твердые растворы кубической модификации, что характерно для составов  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x \geq 0.5$ ) при 600°C формируется твердый раствор тетрагональной модификации  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.2$ ).

На **рис. 14,а** приведены дифрактограммы образцов ксерогелей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , прокаленных при 600°C. Внедрение ионов  $\text{Zr}^{4+}$  в кубическую кристаллическую решетку  $\text{CeO}_2$  приводит к уменьшению параметра решетки  $a$  (см. **рис. 15,а**) и смещению рефлексов на дифрактограммах. Для уточнения фазового состава твердых растворов использовалась спектроскопия КРС, результаты которой приведены на **рис. 14, б**.

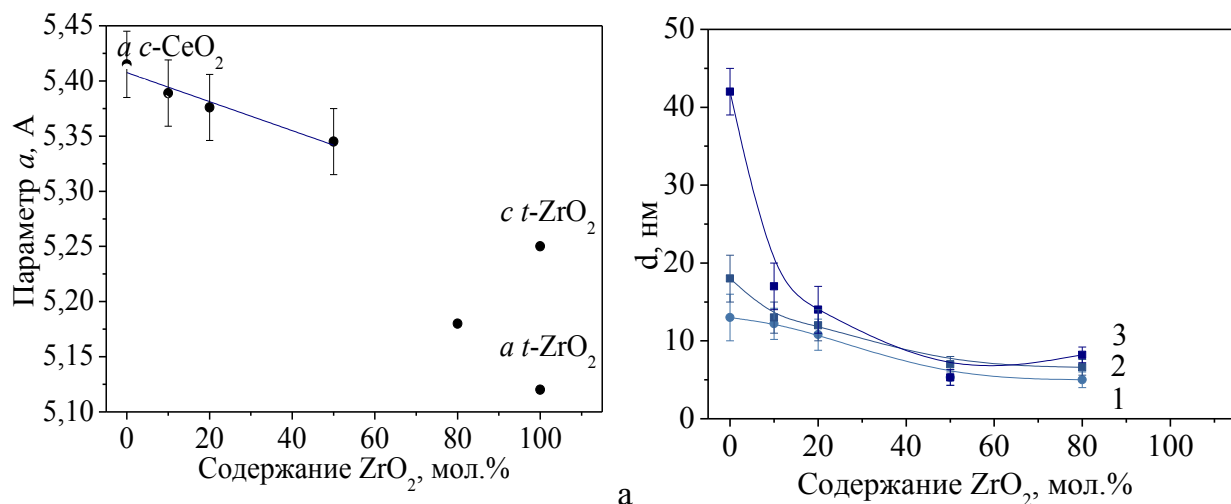
На спектрах КРС ксерогелей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  (при  $x = 0,9; 0,8$  и  $0,5$ ) наблюдается одна широкая полоса поглощения в области 467 - 468 нм. Данная полоса соответствует колебанию  $\text{F}_{2g}$  и является активной в спектре КРС для флюоритной структуры.





**Рис. 14.** Дифрактограммы (а) и спектры КРС (б) образцов ксерогелей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , прокаленных при  $600^\circ\text{C}$ .

При увеличении содержания  $\text{ZrO}_2$ , происходит небольшое смещение максимума в область более высоких значений волнового числа. Для образца  $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$  наблюдается тетрагональная фаза  $t'$ , которая относится к пространственной группе  $P4_2/nmc$ . Данная модификация имеет 6 активных полос в спектре ( $A_{1g}$ ,  $3E_g$ ,  $2B_{1g}$ ), которые и наблюдаются на **рис. 14, б**. Также следует отметить, что в спектрах КРС, наблюдается широкая слабо выраженная полоса в области  $610\text{ см}^{-1}$ , характерная для двойной моды LO, обусловленной продольными оптическими колебаниями. При анализе церий-содержащих материалов, данную полосу относят к наличию кислородных вакансий.



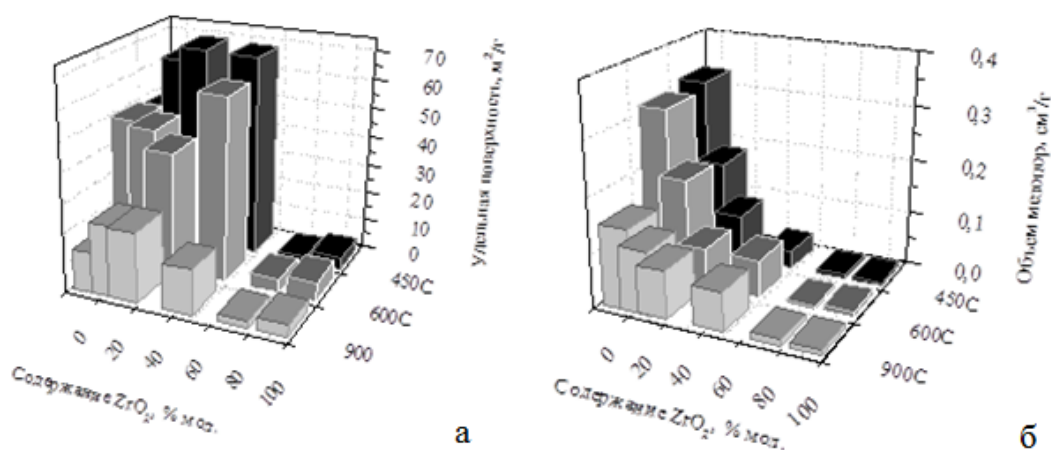
**Рис. 15.** Зависимости параметра ячейки кубической фазы (а) и размера кристаллитов  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  (б) от содержания  $\text{ZrO}_2$  (1 –  $450^\circ\text{C}$ , 2 –  $600^\circ\text{C}$ , 3 –  $900^\circ\text{C}$ ).

Была исследовано влияние температуры на размер кристаллитов исследуемых систем. Повышение температуры приводит к закономерному увеличению размеров кристаллитов (см. **рис. 15, б**). Наименьшей термической стабильностью обладает  $\text{CeO}_2$ , у которого в исследуемом интервале температур наблюдается увеличение размеров кристаллитов от 13 до 42 нм. Твердые растворы  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  обладают значительно большей термической стабильностью, здесь размеры кристаллитов увеличиваются не более, чем в 1,4 раза. Следует также отметить, что в образцах твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , прокаленных при высоких температурах, не фиксируется изменение фазового состава и перехода в

моноклинную модификацию, как это наблюдается у индивидуального  $ZrO_2$ , что свидетельствует об эффективной стабилизации фаз.

Материал, полученный сушкой гидрозолей, является пористым материалом с корпускулярной структурой, в которой поры представляют собой промежутки между сросшимися/спекшимися частицами. Размер пор в таких материалах определяется размером исходных частиц и степенью их спекания, а форма пор – формой частиц и плотностью их упаковки. Таким образом, агрегативная устойчивость золей, температура их сушки и термообработки являются основными параметрами, которые будут определять морфологию и пористую структуру систем  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ .

Был проведен анализ морфологии и пористой структуры образцов ксерогелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , прокаленных при различных температурах. Установлено, что ксерогели  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , представляют собой мезопористый материал с порами преимущественно бутылкообразной формы. Установлено, что твердые растворы  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  обладают более высокой удельной поверхностью и большей термической стабильностью, по сравнению с индивидуальными оксидами  $CeO_2$  и  $ZrO_2$  (рис. 16).



**Рис. 16.** Зависимости удельной поверхности (а), объема мезопор (б) от состава частиц  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  и температуры их прокалки.

### Получение нанесенных катализаторов на основе $Ce_xZr_{1-x}O_2$

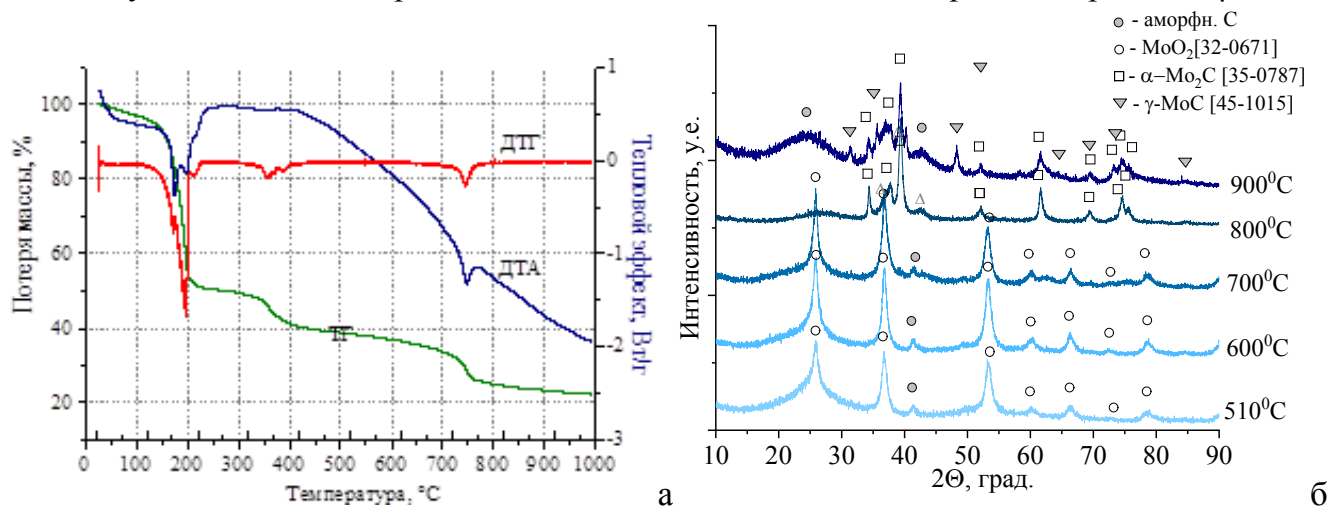
Гидрозоли  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  были использованы для синтеза нанесенных катализаторов. На примере использования макропористого носителя на основе  $\alpha-Al_2O_3$  показана возможность создания тонкого каталитического слоя на поверхности гранул  $\alpha-Al_2O_3$ . Толщина каталитического слоя (а, следовательно и масса Кт) определяется концентрацией золя, используемого при нанесении. Показано, что нанесение 1-2 мас. % активного компонента позволяет получить тонкий (толщиной менее 1 мкм), бездефектный каталитический слой с высокой удельной поверхностью. При этом пористая структура слоя соответствует структуре ксерогелей (т.е. могут быть использованы закономерности формирования пористой структуры, описанные выше).

Разработанный способ синтеза может рассматриваться как альтернатива пропиточному методу получения катализаторов. В отличие от метода пропитки, в котором существуют ограничения по созданию требуемой массы катализатора (растворимость солей прекурсора, объем пор носителя), золь-гель метод позволяет создавать покрытия с

контролируемой толщиной и пористой структурой, в том числе и на макропористых носителях.

### Формирование структуры и текстуры $\text{Mo}_2\text{C}$ и $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$

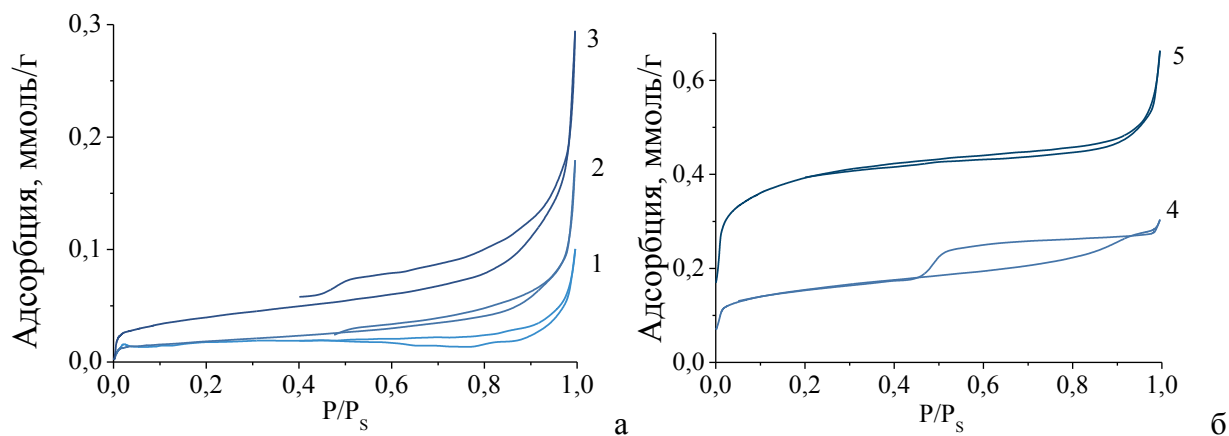
Определены условия получения карбидов путем термического разложения ксерогелей молибденовых синей. Установлено, что карбид молибдена образуются при относительно низкой температуре (750-850°C) путем термического воздействия на ксерогели в инертной среде (см. **рис. 17**). Фазовый состав карбидов молибдена зависит от типа и содержания восстановителя. При использовании глюкозы образуются  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$  и  $\eta\text{-MoC}$ , аскорбиновой кислоты -  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  и  $\eta\text{-MoC}$ . Соотношение между ними определяется количеством восстановителя, при его минимальном содержании образуются монофазные образцы  $\text{Mo}_2\text{C}$ , с увеличением содержания восстановителя наблюдается рост содержания  $\eta\text{-MoC}$ .



**Рис. 17.** Результаты термогравиметрического анализа (а) и дифрактограммы молибденовых синей, прокаленных при различной температуре. (восстановитель – гидрохинон,  $[\text{R}]/[\text{Mo}] = 4$ ).

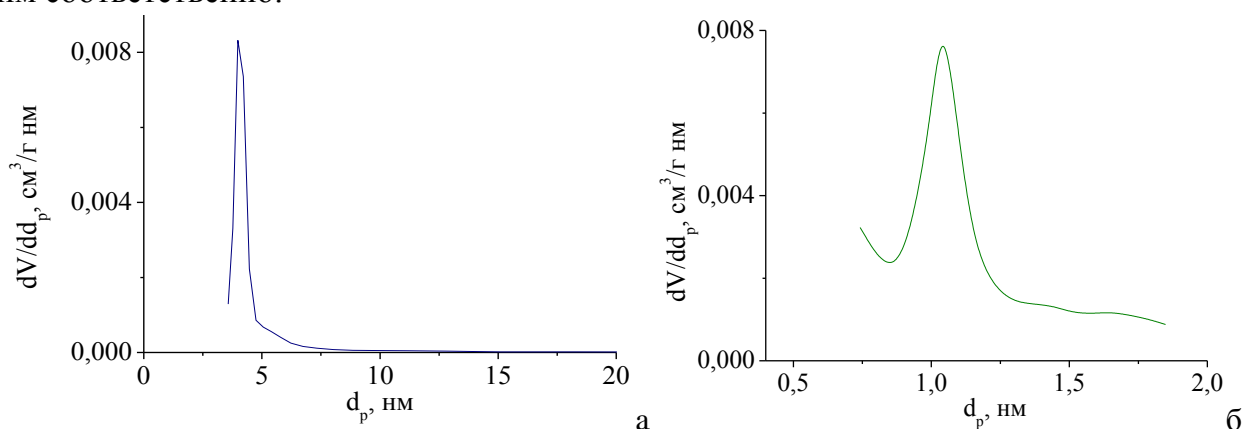
При использовании в качестве восстановителя гидрохинона во всем исследованном интервале соотношения  $[\text{R}]/[\text{Mo}]$  наблюдалось наличие двух фаз:  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$  и  $\gamma\text{-MoC}$ . В образцах также присутствует некоторое количество свободного углерода с низкой степенью упорядоченности, его содержание определяется количеством восстановителя в исходных образцах молибденовых синей. Показано, что термическое разложение ксерогелей приводит к формированию бидисперсной пористой структуры с развитой микро- и мезопористостью. Установлена зависимость основных характеристик пористой структуры (удельная поверхность, объем и размер пор) от условий синтеза.

На **рис. 18** в качестве примера приведены типичные изотермы адсорбции азота при 77К на образцах, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты. С увеличением содержания восстановителя в образцах появляется микропористость. Полученные результаты хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, согласно которым при соотношении  $[\text{R}]/[\text{Mo}] \geq 2,0$  в материале образуется вторая фаза – фаза свободного углерода.



**Рис. 18.** Изотермы адсорбции и десорбции азота (77К) для образцов карбида молибдена, полученных термообработкой ксерогелей при 900 °С, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты при различном [R]/[Mo]: 0,6 (1), 0,8 (2), 1,0 (3), 2,0 (4), 3,0 (5).

Распределение мезо- и микропор по размерам является достаточно узким (**рис. 19**), преобладающие диаметры (ширина щелевой поры) Mo<sub>2</sub>C и аморфного С составляют 3,8 и 1,0 нм соответственно.



**Рис. 19.** Распределение объема мезо (а) и микропор (б) по размерам для образца карбида молибдена, полученного термообработкой ксерогеля, синтезированного с использованием аскорбиновой кислоты ([R]/[Mo] = 2, t = 900 °С).

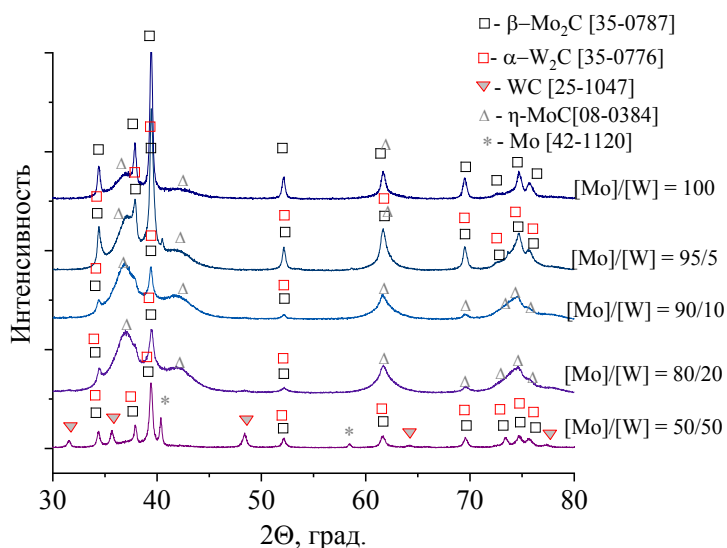
Образцы карбида молибдена, синтезированные с использованием глюкозы и гидрохинона в качестве восстановителя, также имеют в своем составе свободный углерод и характеризуются бидисперсной пористой структурой. Значения удельной поверхности образцов карбида молибдена, полученных с использованием различных восстановителей, приведены в **табл. 5**.

**Таблица 5.**

Характеристики пористой структуры образцов Mo<sub>2</sub>C, полученных термообработкой ксерогелей при 900 °С, синтезированных с использованием различных восстановителей.

Восстановитель	Глюкоза			Гидрохинон	Аскорбиновая кислота			
	[R]/[Mo]	4	5		7	7	0,6-0,8	1
Фазовый состав		α-Mo <sub>2</sub> C, С		α-Mo <sub>2</sub> C, η-MoC, С	α-Mo <sub>2</sub> C, γ-MoC, С	β-Mo <sub>2</sub> C	β-Mo <sub>2</sub> C, η-MoC	β-Mo <sub>2</sub> C, η-MoC, С
S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г		7,1	130,9	174,9	203,0	1,4	3,2	12,4-63,0

Установлены закономерности изменения фазового состава бинарных систем  $\text{Mo}_2\text{C}$ - $\text{W}_2\text{C}$  различного состава от мольного соотношения  $[\text{R}]/[\Sigma\text{Me}]$ , используемого при синтезе гидрозолей молибден-вольфрамовых синей. При  $[\text{R}]/[\Sigma\text{Me}] = 1$  на дифрактограмме карбида молибдена (**рис. 20**) присутствуют рефлексы двух фаз -  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  [35-0787] и  $\eta\text{-MoC}$  [08-0384]. При увеличении содержания вольфрама в исследуемых системах наблюдается уширение и смещение рефлексов указанных фаз, что обусловлено встраиванием вольфрама в кристаллическую решетку карбида молибдена, образованием твердых растворов. При этом появление рефлексов отдельной фазы  $\text{WC}$  [25-1047] наблюдается только у системы  $[\text{Mo}]/[\text{W}] = 50/50$ .



**Рис. 20.** Дифрактограммы бинарных карбидов  $\text{Mo}_2\text{C}$ - $\text{W}_2\text{C}$  различного состава, полученных термообработкой ксерогелей при температуре  $900^\circ\text{C}$  (мольное соотношение  $[\text{R}]/[\Sigma\text{Me}]=1$ ).

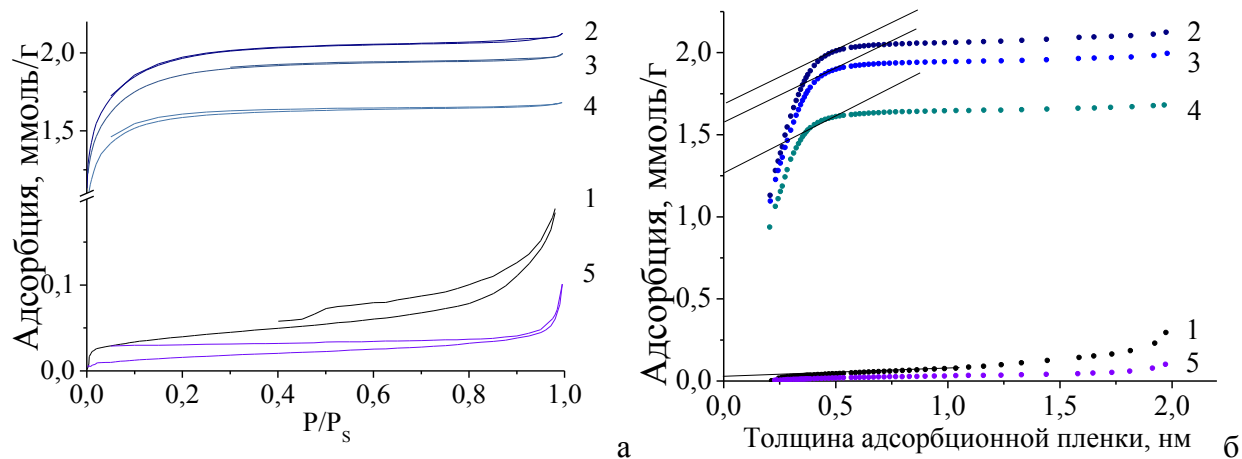
$[\text{Mo}]/[\text{W}] = 95/5$  и  $90/10$  преобладающей фазой является  $\eta\text{-MoC}$  [08-0384].

Основным отличием дифрактограмм бинарных карбидов  $\text{Mo}_2\text{C}$ - $\text{W}_2\text{C}$ , полученных при  $[\text{R}]/[\Sigma\text{Me}]=5$ , является появление металлических фаз ( $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ), что, обусловлено большим избытком  $\text{H}_2$  в газовой фазе, образующейся в процессе пиролиза аскорбиновой кислоты и продуктов ее окисления.

На **рис. 21,а** приведены изотермы адсорбции азота и  $t$ -кривые для бинарных карбидов  $\text{Mo}_2\text{C}$ - $\text{W}_2\text{C}$  различного состава. По сравнению с индивидуальным  $\text{Mo}_2\text{C}$ , на изотермах адсорбции на бинарных карбидах  $\text{Mo}_2\text{C}$ - $\text{W}_2\text{C}$  наблюдается резкий рост величины адсорбции при малых давлениях, соответствующих области заполнения микропор. Форма изотермы становится похожа на I тип. Петля гистерезиса становится менее выражена, и ее можно отнести к типу  $\text{H}_4$ , что характерно для очень узких щелевых пор близкого размера при одновременном наличии в образцах микропор. Наличие микропор подтверждается  $t$ -кривыми (см. **рис. 21,б**), которые имеют вид, характерный для микропористых образцов. Исключение составляет образец  $[\text{Mo}]/[\text{W}] = 50/50$ , который не является монофазным образцом, его адсорбционные характеристики близки к характеристикам  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Наблюдаемое уширение дифракционных линий в бинарных системах, по сравнению с  $\text{Mo}_2\text{C}$ , синтезированным в аналогичных условиях, связано с уменьшением размера частиц. При рассмотрении бинарных систем, полученных при более высоком мольном соотношении  $[\text{R}]/[\Sigma\text{Me}]$ , равном 3, наблюдается схожая закономерность.

Введение вольфрама приводит к смещению и уширению основных рефлексов. При этом появления рефлексов  $\text{WC}$  [25-1047] не наблюдается даже в системе  $[\text{Mo}]/[\text{W}] = 50/50$ . В отличие от предыдущей серии образцов ( $[\text{R}]/[\Sigma\text{Me}]=1$ ) в системах



**Рис. 21.** Изотермы адсорбции и десорбции азота при 77К (а) и t-кривые для образцов Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C (900<sup>o</sup>C восстановитель- аскорбиновая кислота (б) ([R]/[ΣMe] = 1,0) при различном [Mo]/[W] = 100/0 (1), 95/5 (2), 90/10 (3), 80/20 (4), 50/50 (5).

Основные характеристики пористой структуры бинарных карбидов Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C, рассчитанные на основе экспериментальных данных, приведены в **табл. 6**.

**Таблица 6.**

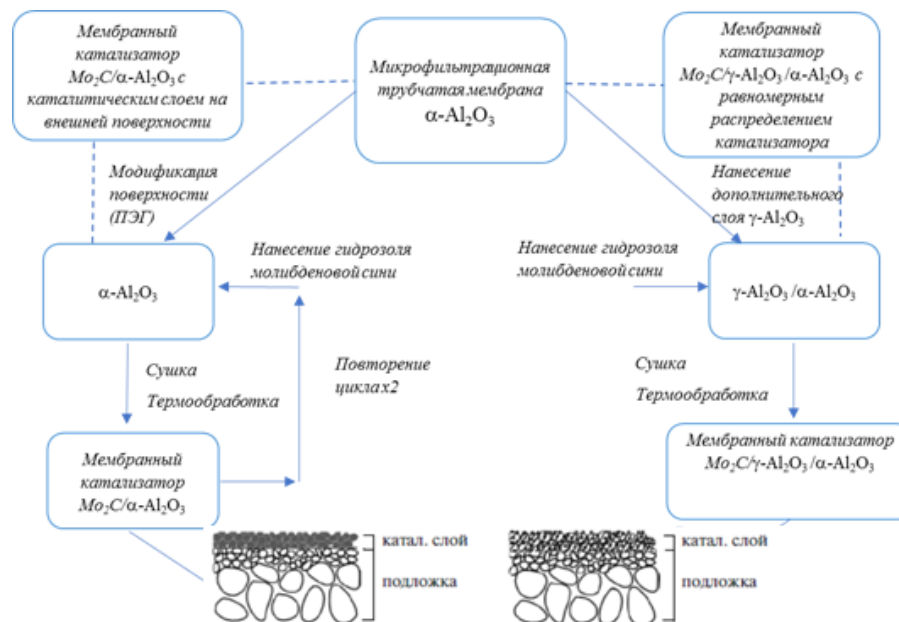
Характеристики пористой структуры образцов Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты при соотношении [R]/[ΣMe] = 1. t = 900<sup>o</sup>C.

Характеристика	Образец	Мольное соотношение [Mo]/[W]			
		95/5	90/10	80/20	50/50
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г					
БЭТ		163,2	157,0	134,8	1,2
Объем пор, см <sup>3</sup> /г					
суммарный (P/P <sub>s</sub> = 0,995)		0,0723	0,0691	0,0583	0,0034
мезопор (ВН - дес)		0,0031	0,0026	0,0018	0,0016
микропор (Д-Р)		0,0632	0,0608	0,0531	0,0008
микропор (t-plot)		0,0443	0,0432	0,0415	-
Преобладающий диаметр пор (ширина щелевой поры), нм					
мезопор (ВН)		4,0	4,0	4,0	4,0
микропор (НК)		0,7	0,7	0,7	-

### Получение мембранных катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C

В последние годы наблюдается вновь возросший интерес к использованию мембранного катализа в области проведения высокотемпературных превращений углеводородов. В связи с этим фиксируется повышенный спрос на мембранные катализаторы с различной архитектурой, которые позволяют осуществлять различные режимы (контактор, дистрибьютор, экстрактор) проведения реакции.

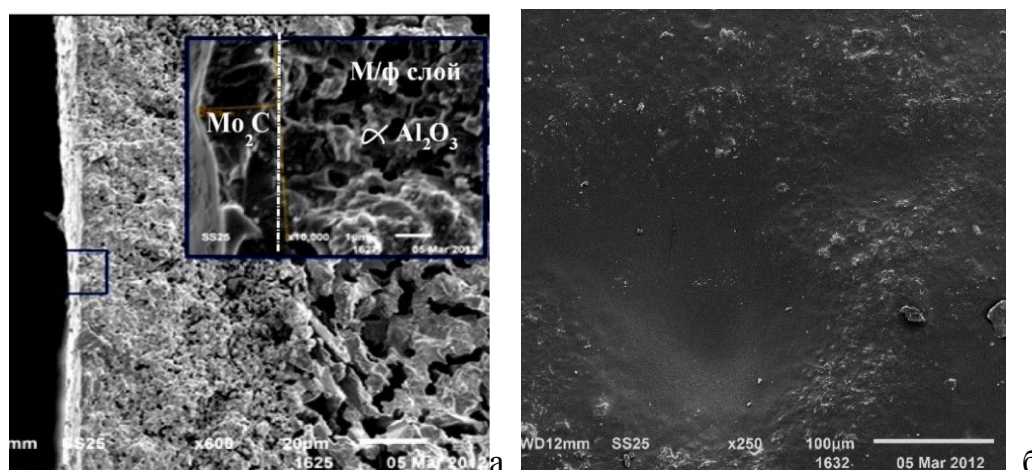
Были установлены коллоидно-химические закономерности получения мембранных катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C и синтезированы образцы мембранных катализаторов, отличающиеся расположением и структурой каталитического слоя. В качестве подложки использовалась трубчатая керамическая микрофильтрационная мембрана на основе α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На **рис. 22** показана схема разработанного золь-гель процесса получения мембранных катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C.



**Рис. 22.** Схема разработанного золь-гель процесса получения мембранных катализаторов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Для получения мембранного катализатора с каталитическим слоем на внешней поверхности необходимо проводить модификацию поверхности исходной подложки. Для этих целей могут быть использованы некоторые полимеры, поскольку известно, что соединения молибдена проявляют специфическое взаимодействие с некоторыми из них [4]. В частности, в данной работе для модификации поверхности оксида алюминия использовался раствор полиэтиленгликоля (ПЭГ).

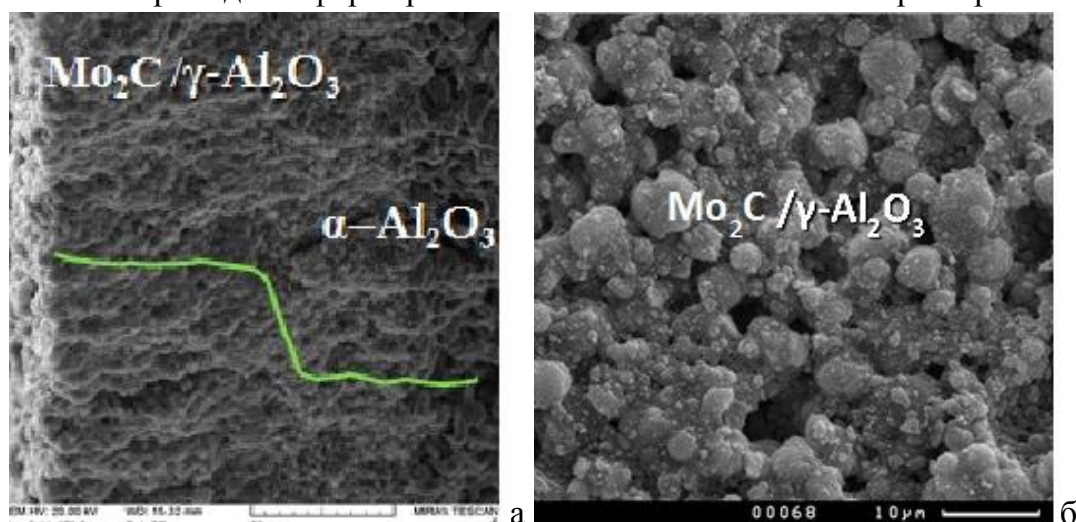
Последующее нанесение молибденовой сини не приводит к ее проникновению вглубь пористой структуры подложки, формируется слой на ее внешней поверхности. Сушка и термообработка образцов в инертной среде позволяет получать слой  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Для получения бездефектного покрытия необходимо повторение цикла нанесения, сушка и термообработка. Показано, что в случае использования молибденовых синей с концентрацией от 4,5 до 6,0 мас. %, достаточно 2-х кратного повторения цикла. Микроструктура мембранных катализаторов, полученных таким способом, приведена на **рис. 23**.



**Рис. 23.** Микрофотографии скола (а) и внешней поверхности (б) мембранного катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с каталитическим слоем на внешней поверхности.

Следующий тип мембранных катализаторов представлял собой композиционную мембрану, состоящую из модифицированной подложки, на которую был нанесен дополнительный слой с развитой поверхностью, и нанесенного катализатора. На микрофльтрационные мембраны методом фильтрования наносили суспензию бемита, который после термообработки представлял собой слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающий высокой удельной поверхностью и развитой мезопористой структурой. Для получения мембранного катализатора такого типа достаточно проведения одного цикла нанесения-сушка-термообработка.

Было установлено, что управление агрегативной устойчивостью гидрозолей молибденовых синей за счет изменение pH дисперсионной среды молибденовых синей, позволяет синтезировать нанесенные катализаторы с различным типом распределения активного компонента. Нанесение при pH 2,0 и 3,0 позволяет получать катализаторы с равномерным распределением компонента в слое носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Микроструктура такого образца приведена на **рис. 24**. Использование молибденовых синей с pH дисперсионной среды 1,0 и менее приводит к формированию нанесенного катализатора корочкового типа.



**Рис. 24.** Микрофотографии скола (а) и внешней поверхности (б) мембранного катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с равномерным распределением катализатора в слое  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Пористая структура первого типа мембранного катализатора в основном определяется пористой структурой каталитического слоя. В свою очередь характеристики пористого каталитического слоя близки к таковым для образцов ксерогелей (без подложки), полученных в аналогичных условиях. Пористая структура мембранного катализатора второго типа в основном определяется структурой дополнительного слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , преобладающий размер и полидисперсность мезопор которого определяется температурой термообработки на стадии получения дополнительного слоя.

В пятой главе «Каталитические свойства нанесенных и мембранных катализаторов на основе  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ » представлены результаты каталитических испытаний синтезированных образцов.



### **Каталитические свойства катализаторов на основе $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$**

На основе синтезированных зольей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  получены образцы нанесенных катализаторов для окисления СО. Показано, что полное окисление СО в интервале температур 150-400<sup>0</sup>С наблюдается при более низком содержании (~ 1 %)  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  по сравнению с образцами, полученными другими методами. Многокомпонентный катализатор  $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный золь-гель методом, проявляет активность, сопоставимую с активностью катализаторов на основе металлов Pt группы.

Впервые исследована каталитическая активность твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  в реакции углекислотной конверсии метана. Показано, что нанесение карбида молибдена на твердые растворы оксидов церия и циркония кубической модификации позволяет значительно увеличить стабильность катализаторов в данной реакции.

### **Каталитические свойства мембранных катализаторов на основе $\text{Mo}_2\text{C}$**

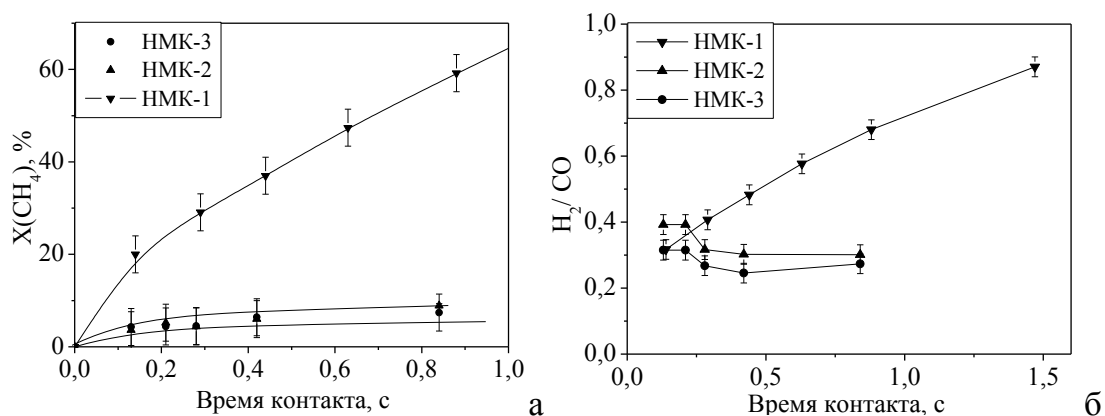
Впервые исследована каталитическая активность порошкообразных, нанесенных и мембранных катализаторов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$ , полученных с использованием молибденовых синей, в отношении реакции углекислотной конверсии метана. Исследования каталитической активности мембранных катализаторов проводились в мембранном реакторе, работающем в режиме реактор-контактор.

На основе сопоставления удельной каталитической активности синтезированных образцов установлено, что для мембранных катализаторов удельная каталитическая активность выше на порядки (1,70 с<sup>-1</sup>м<sup>-2</sup>), по сравнению с порошкообразным (0,015 с<sup>-1</sup>м<sup>-2</sup>), и нанесенным катализаторами (0,62 с<sup>-1</sup>м<sup>-2</sup>).

Интенсификация каталитической реакции в мембранном катализаторе объяснена с точки зрения изменения режима транспорта реагентов. При создании определенной пористой структуры становится возможным возникновение кнудсеновской диффузии.

Данное предположение подтверждается результатами исследований серии мембранных катализаторов  $\text{Mo}_2\text{C}/x\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (серия НМК, где  $x = \gamma, \delta$  или  $\theta$ ) с различными значениями размеров пор каталитического слоя. Некоторые из них приведены на **рис. 25**. Уменьшение размеров пор в каталитическом слое приводит к увеличению активности катализатора (при прочих равных условиях). В результате проведенных кинетических экспериментов было показано, что наибольшей активностью обладает образец  $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (образец НМК-1). При температуре реакции 850<sup>0</sup>С его удельная каталитическая активность составляет 1,80 с<sup>-1</sup>м<sup>-2</sup>. При этом мольное соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  достигает 0,9, что близко к требуемому составу синтез газа (1).

Следующая серия образцов отличалась архитектурой и химическим составом носителя. В качестве модификатора исходной подложки использовались твердые растворы  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  различного состава с развитой мезопористой структурой и меньшим размером пор. Анализ результатов кинетических экспериментов позволил установить, что наиболее активными катализаторами являются образцы  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющие в составе кубический твердый раствор  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ . Удельная каталитическая активность для этих образцов составила 16,2 и 10,8 с<sup>-1</sup>м<sup>-2</sup> соответственно, что значительно превышает данный показатель для образца, модифицированного оксидом алюминия  $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 25.** Зависимость степени превращения метана (а) и состава синтез-газа (б) от времени контакта для образцов мембранных катализаторов  $\text{Mo}_2\text{C}/x\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (серия НМК) при  $t = 850^\circ\text{C}$ .

Для выяснения причин интенсификации каталитического процесса в пористой структуре мембранного катализатора проведены расчеты значений числа Кнудсена для исходных веществ в условиях реакции для исследуемой серии катализаторов (см. табл.7). Из полученных данных следует, что уменьшение среднего размера пор каталитического слоя до 30 нм и менее приводит к переходу в режим кнудсеновской диффузии ( $\text{Kn} \geq 10$ ).

**Таблица 7.**

Результаты каталитической активности мембранных катализаторов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Характеристики	Исследуемые образцы		
	$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{H}_2/\text{CO}^*$	0,90	0,20	0,45
$k_s, \text{c}^{-1}\text{M}^{-2}$	1,8	16,2	10,8
Средний диаметр пор Кт слоя, нм	23,0	5,5	3,3
Число Кнудсена ( $\text{CH}_4$ )	15	19	23

\* при  $t = 850^\circ\text{C}$ . Данные показатели не являются максимальными, а соответствуют условиям проведения кинетических экспериментов. При увеличении температуры и времени контакта реагентов, можно достигнуть большей конверсии и требуемого соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

Данный режим для каталитической реакции интересен тем, что в его условиях возникает эффект, который приводит к уменьшению вероятности столкновения молекул друг с другом. Преобладающими являются столкновения молекул со стенками пор, газ перестает рассматриваться как сплошная среда, а молекулы получают возможность проникнуть в поры на большую глубину, увеличивая тем самым степень использования внутренней поверхности катализатора. Таким образом синтезированные мембранные пористые катализаторы могут рассматриваться как перспективные каталитические системы для проведения конверсии легких углеводородов.

#### Цитируемая литература:

1. Kosmulski M. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009.V.152. p. 14–25.
2. Botar B., Ellern A., Kögerler P. // *Dalton Trans*. 2012. V. 41. p. 8951-8959.
3. Shishido S., Ozeki T. // *Am. Chem. Soc*. 2008. V. 130. p. 10588 – 10595.
4. Остроушко А. А., Сенников М.Ю., Сычева Н.С. // *Журн. неорган. химии*. 2005. Т. 50. №7. с. 1138–1142.

## Выводы

В результате проведенного комплекса исследований разработаны коллоидно-химические основы золь-гель метода получения перспективных каталитических систем с использованием гидрозолей бинарных оксидов  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , молибденовых и молибден-вольфрамовых синей.

1. Разработаны два новых способа синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей, частицы которых представлены твердыми растворами  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и базирующиеся на пептизации осадков, полученных гидролизом неорганических солей. Показано, что, изменяя условия, можно синтезировать гидрозолы  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  в широком диапазоне составов ( $90 \geq x \geq 20$ ) как с рентгеноаморфными, так и частично закристаллизованными частицами, размер которых не превышает 8 нм.

2. На основе данных исследования агрегативной устойчивости гидрозолей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  (в сопоставлении с гидrozольями  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ ) установлено, что коагуляцию золь вызывают анионы, специфически адсорбирующиеся на поверхности частиц (сульфат-ионы); в присутствии индифферентных электролитов синтезированные золи сохраняют агрегативную устойчивость.

Установлено, что основной вклад в агрегативную устойчивость гидрозолей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  дает структурный фактор устойчивости, обусловленный наличием развитых заряженных гидратированных гель-слоев на поверхности частиц. Показано, что коллоидно-химические свойства гидрозолей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  близки к свойствам гидрозолей  $\text{ZrO}_2$ , и синтезированные гидрозолы по своим свойствам приближаются к лиофильным дисперсным системам.

3. Разработаны способы синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей молибденовых синей с использованием органических восстановителей: глюкозы, гидрохинона и аскорбиновой кислоты. Установлены условия (мольные соотношения  $[\text{R}]/[\text{Mo}]$ ,  $[\text{H}]/[\text{Mo}]$ , значение pH) и закономерности формирования частиц дисперсной фазы, которые представлены молибденосидными наноразмерными кластерами торообразной формы  $\text{Mo}_{154-x}$ .

4. Впервые синтезированы агрегативно устойчивые гидрозолы молибден-вольфрамовых синей в широком диапазоне составов ( $95 \geq [\text{Mo}]/[\text{W}] \geq 50$ ) с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя.

5. На основе полученных данных об агрегативной устойчивости гидрозолей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей установлено, что коагуляцию частиц гидрозолей вызывают электролиты, способные разрушать сольватную оболочку частиц. В присутствии других электролитов гидрозолы устойчивы даже в их насыщенных растворах.

Показано, что основные коллоидно-химические свойства гидрозолей (интервалы pH агрегативной устойчивости, электроповерхностные и реологические свойства) молибден-вольфрамовых синей близки к свойствам гидрозолей молибденовых синей, и исследуемые гидрозолы приближаются по своим свойствам к лиофильным дисперсным системам.

6. Установлено, что ксерогели, полученные сушкой гидрозолей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , молибденовых и молибден-вольфрамовых синей обладают способностью к самопроизвольному диспергированию в воде с образованием золь требуемой

концентрации без ввода дополнительного стабилизатора. Температура сушки может достигать 260°C для ксерогелей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и 100°C для ксерогелей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей.

7. Отработаны основные стадии золь-гель синтеза нанесенных и мембранных катализаторов на основе  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$ ; установлены закономерности формирования фазового состава и пористой структуры катализаторов.

8. Синтезированы и испытаны перспективные каталитические системы (нанесенные и мембранные катализаторы) на основе  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$ , проявляющие высокую активность в реакциях окисления СО и углекислотной конверсии метана.

#### Основное содержание работы опубликовано в статьях:

1. **Гаврилова Н.Н.**, Назаров В.В. Синтез гидрозолей  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  с использованием пептизации при комнатной температуре // Коллоидный журнал. 2010. Т. 72. №4. с. 465-472 (WoS, Scopus, CAS).

2. **Гаврилова Н.Н.**, Назаров В.В. Синтез гидрозолей  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  с использованием пептизации при повышенной температуре // Коллоидный журнал. 2010. Т. 72. №6. с. 748-754 (WoS, Scopus, CAS).

3. **Гаврилова Н.Н.**, Назаров В.В. Коллоидно-химические свойства гидрозолей  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  // Коллоидный журнал. 2011. Т.73. №1. с. 30-35 (WoS, CAS).

4. **Гаврилова Н.Н.**, Либерман Е.Ю., Яровая О.В., Кошкин А.Г., Назаров В.В., Михайличенко А.И. Разработка способа синтеза нанесенных катализаторов для окисления монооксида углерода с использованием гидрозолей  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  // Катализ в промышленности. 2012. № 2. с. 49-55 (WoS, Scopus, CAS).

5. Бухаркина Т.В., Баженова М.Д., **Гаврилова Н.Н.**, Крыжановский А.С., Скудин В.В. Кинетическое моделирование углекислотной конверсии метана в мембранном каталитическом реакторе-контакторе и в реакторе со стационарным слоем катализатора // Хим. пром. сегодня. 2013. № 11. с. 4-11 (CAS).

6. Баженова М.Д., **Гаврилова Н.Н.**, Крыжановский А.С., Назаров В.В., Скудин В.В., Витязь П.А., Судник Л.В. Синтез и некоторые свойства карбида молибдена, полученного на основе молибденовых синей // Хим. пром. сегодня. 2014. №1. с. 4-10 (CAS).

7. Шешко Т.Ф., Серов Ю.М., Горяинова А.Н., Крючкова Т.А., **Гаврилова Н.Н.** Особенности углекислотной конверсии метана на  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_x\text{-C}$  и  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. №10. с. 62-67 (ВАК, CAS).

8. Баженова М.Д., **Гаврилова Н.Н.**, Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя // Коллоидный журнал. 2015. №1. Т.77. с.3-8 (WoS, Scopus).

9. **Гаврилова Н.Н.**, Назаров В.В., Ситник А.С., Колесников В.А. Получение каталитических керамических мембран на основе системы  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  золь-гель методом // Стекло и керамика. 2015. №7. с.11-15 (WoS, Scopus, CAS).

10. **Гаврилова Н.Н.**, Назаров В.В., Скудин В.В. Синтез мембранных катализаторов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$  // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. с. 679–689 (WoS, Scopus, CAS).

11. Александров А.В., **Гаврилова Н.Н.**, Кислов В.Р., Скудин В.В. Сравнение мембранного и традиционного реакторов в условиях углекислотной конверсии метана // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 4. с. 293-302 (WoS, Scopus, CAS).

12. Александров А.В., **Гаврилова Н.Н.**, Назаров В.В. Синтез золь гидратированного оксида вольфрама (VI) методом пептизации // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 2. с. 115–123 (WoS, Scopus, CAS).

13. Александров А.В., **Гаврилова Н.Н.**, Назаров В.В. Коллоидно-химические свойства гидрозоль гидратированного триоксида вольфрама // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 3. с. 245-251 (WoS, Scopus, CAS).

14. **Гаврилова Н.Н.**, Круглая Т.И., Мячина М.А., Назаров В.В., Скудин В.В. Структурированный носитель на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для мембранных катализаторов // Стекло и керамика. 2018. №1. с. 29 – 35 (WoS, Scopus, CAS).

15. **Гаврилова Н.Н.**, Назаров В.В. Золь–гель синтез и структурные особенности твердых растворов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 8. с. 879–887 (WoS, Scopus, CAS).

16. **Гаврилова Н.Н.**, Мячина М.А., Ардашев Д.В., Назаров В.В., Скудин В.В. Золь-гель синтез мембранных катализаторов Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной архитектурой и их каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана // Кинетика и катализ. 2018. № 2018. Т. 59, № 5. с. 612–621 (WoS, Scopus, CAS).

17. Мячина М.А., **Гаврилова Н.Н.**, Назаров В.В. Формирование частиц молибденовых синей при восстановлении раствора молибдата глюкозой // Журнал физической химии. 2018. Т.92. № 11. с. 1743-1747 (WoS, Scopus, CAS).

18. **Gavrilova N.N.**, Sapunov V.N., Skudin V.V. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst // Chem. Eng. Journal. 2019. V. 374 p. 983-991 (WoS Scopus, CAS).

19. Мячина М.А., **Гаврилова Н.Н.**, Назаров В.В. Формирование частиц молибденовых синей при восстановлении раствора молибдата гидрохиноном // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 5. с. 599-604 (WoS, Scopus, CAS).

20. **Гаврилова Н.Н.**, Иванов И.В., Назаров В.В. Коллоидно-химические свойства гидрозоль Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> и природа их агрегативной устойчивости // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 4. с. 408–415 (WoS, Scopus, CAS).

21. **Gavrilova N.**, Myachina M., Harlamova D., Nazarov V. Synthesis of Molybdenum Blue Dispersions Using Ascorbic Acid as Reducing Agent // Colloids Interfaces. 2020. V.4. Iss.2. 24 (WoS, CAS).

22. **Gavrilova N.**, Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Synthesis of Mo<sub>2</sub>C by Thermal Decomposition of Molybdenum Blue Nanoparticles // Nanomaterials. 2020. V.10. Iss.10. 2053 (WoS, Scopus, CAS).

23. **Gavrilova N.**, Ivanov I., Nazarov V. Rheological Properties of Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Hydrosols // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. V. 604. 125308 (WoS Scopus, CAS).

24. **Gavrilova N.**, Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Synthesis of Microporous Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C Binary Carbides by Thermal Decomposition of Molybdenum-Tungsten Blues // Nanomaterials. 2020. V. 10, Iss.12. 2428 (WoS, Scopus, CAS).

**Патенты:** Судник Л.В., Витязь П.А., Маркова Л.В., Скудин В.В., **Гаврилова Н.Н.** Носитель мембранного катализатора // Патент на полезную модель Республики Беларусь № 10526. – 2015. – Бюл. №1.

## Избранные тезисы докладов на международных конференциях:

1. Gavrilova N.N., Nazarov V.V., Skudin V.V., Shamkina N.A., Shulmin D.A. New approaches to classification and formation of composite catalytic membranes // 10-th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors. Book of abstracts. 2011. p.234-235. (St. Petersburg, Russia, 20-24 June 2011 г.).
2. Katkevich M.D., Gavrilova N.N., Nazarov V.V. Rheological properties of molybdenum blues obtained by glucose reduction // IV International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics. Book of abstracts. 2013. p. 530-531 (Moscow, Russia, 30 June – 5 July 2013 г.).
3. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Скудин В.В. Получение мембранных катализаторов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$  // II Российский конгресс по катализу «Роскатализ»: тезисы докладов конгресса. Т.1. с. 107. (Самара, Россия, 2-5 октября 2014 г.)
4. Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Скудин В.В., Назаров В.В. Синтез мембранных катализаторов  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с различной архитектурой и их каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана // III Российский конгресс по катализу «Роскатализ»: тезисы докладов. 2017. с. 149 – 150. (Нижний Новгород. 22 – 26 мая 2017 г.).
5. Gavrilova N.N., Nazarov V.V. Synthesis and properties of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  «lyophilic» hydrosols // International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics. Book of abstracts. p. 241. (Saint Petersburg, Russia, 10-14 September 2018 г.).
6. Osipenko N.N., Myachina M.A., Gavrilova N.N., Nazarov V.V. Investigation of molybdenum blue nanoparticles formation by dynamic light scattering // International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics. Book of abstracts. p.279. (Saint Petersburg, Russia, 10-14 September 2018 г.).
7. Gavrilova N.N., Skudin V.V. Kinetic study of carbon dioxide conversion of methane on membrane catalysts under knudsen diffusion conditions // XXIII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-23: abstracts. p.55-56. (Ghent, Belgium, November 5-9 2018 г.).
8. Harlamova D.V., Myachina M.A., Nazarov V.V., Gavrilova N.N., Mikhalyuk V.A. Influence of reducing agent content on the properties of molybdenum blue dispersion. The Fifth International Scientific Conference Advances in Synthesis and Complexing. Book of abstracts. p. 168. (Moscow, Russia, 22-26 April 2019 г.).
9. Гаврилова Н.Н. Золь-гель синтез мезопористых оксидов  $\text{CeZrO}_2$  для каталитического применения. IV Всероссийский научный симпозиум (с международным участием) "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов" Иваново-Суздаль: Материалы конференции.с. 244 – 245. (Суздаль,Россия,1-3июля 2019 г.).
10. Myachina M., Harlamova D., Gavrilova N., Nazarov V. Self-assembly of molybdenum blue nanoparticles in the presence of organic reducing agent // 33rd Conference of The European Colloid and Interface Society. Book of abstracts. p. 195. (Лёвен,Бельгия,9-13 сентября 2019 г.).
11. Gavrilova N., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Sol-Gel Synthesis of Molybdenum – Tungsten Carbides for Catalytic Applications // 33rd Conference of The European Colloid and Interface Society. Book of abstracts. p. 84. (Лёвен, Бельгия, 9-13 сентября 2019 г.).
12. N. N. Gavrilova, I. V. Ivanov, V. V. Nazarov. Polyelectrolyte effect in  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CeZrO}_2$  hydrosols// 33rd Conference of The European Colloid and Interface Society. Book of abstracts. p. 82. (Лёвен, Бельгия, 9-13 сентября 2019 г.).