

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук

На правах рукописи

Нестеров Николай Сергеевич

*Подпись соискателя*

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

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель

Доктор химических наук

Мартьянов Олег Николаевич

Новосибирск – 2017

## Оглавление

Введение .....	6
Глава 1. Литературный обзор. Получение функциональных материалов с использованием сверхкритических сред .....	11
1.1. Сверхкритическая сушка – получение аэрогелей.....	11
1.2. Метод быстрого расширения сверхкритического раствора (rapid expansion of supercritical solution - RESS) .....	13
1.3. Метод распыления с помощью сверхкритического флюида – атомизация и схожие методики.....	15
1.4. Получение функциональных материалов с использованием сверхкритической воды (СКВ) и других сред.....	17
1.5. Осаждение в среде сверхкритического антирастворителя - Supercritical AntiSolvent (SAS) precipitation.....	19
1.5.1. Принципы работы метода SAS .....	20
1.5.2. Параметры проведения процесса осаждения SAS и их влияние на морфологию получаемых частиц.....	29
1.5.3. Примеры использования метода SAS для получения дисперсных форм фармацевтических препаратов.....	32
1.5.4. Примеры использования метода SAS для получения дисперсных форм полимеров и других органических соединений .....	35
1.5.5. Примеры использования метода SAS при синтезе различных функциональных материалов и композитов .....	36
1.5.6. Примеры использования метода SAS в синтезе гетерогенных катализаторов и сопутствующих функциональных материалов.....	39
1.6. Заключение к литературному обзору.....	45
Глава 2. Экспериментальная часть.....	47
2.1. Исходные материалы и реагенты .....	47
2.2.1 Приготовление Al- и Al-Si-содержащих оксидных систем методом SAS .....	47

2.2.2. Приготовление Ni-Cu-содержащих катализаторов со структурой твердого раствора с использованием метода SAS .....	49
2.2.3. Приготовление предшественника катализатора Фишера-Тропша.....	51
2.3. Физико-химические методы исследования .....	51
Глава 3. Al- и Al-Si-содержащие оксидные системы, полученные методом SAS .....	57
3.1. Морфология, текстурные и кислотные характеристики Al- и Al-Si-содержащих оксидных систем, полученных методом SAS .....	57
3.2. Высокотемпературные превращения Al- и Al-Si-содержащих оксидных систем, полученных методом SAS .....	68
Глава 4. Ni-Cu-содержащие биметаллические катализаторы со структурой твердого раствора.....	77
4.1. Ni-Cu-содержащие каталитические системы, стабилизированные в матрице SiO <sub>2</sub> методом осаждения в среде сверхкритического антирастворителя (Supercritical Antisolvent - SAS) .....	77
4.1.1 Морфология и строение ацетатных и оксидных Ni-Cu-содержащих систем, стабилизированных в матрице SiO <sub>2</sub> методом осаждения в среде сверхкритического антирастворителя, при различном содержании SiO <sub>2</sub> .....	78
4.1.2 <i>In situ</i> исследование процесса восстановления Ni-Cu-содержащих систем в атмосфере водорода .....	85
4.1.3. Морфология и строение биметаллических Ni-Cu-содержащих систем при разном содержании SiO <sub>2</sub> .....	88
4.2. Вода как соразтворитель – эффективный инструмент получения биметаллических Ni-Cu-содержащих систем со структурой твердого раствора без фазового расслоения.....	94
4.2.1. Влияние воды как соразтворителя на морфологию и строение ацетатных и оксидных Ni-Cu-содержащих систем .....	94
4.2.2. Влияние воды как соразтворителя на морфологию и строение металлических Ni-Cu-содержащих систем, полученных осаждением в СК-CO <sub>2</sub> .....	101

Глава 5. Сравнительное исследование методом ферромагнитного резонанса процесса восстановления Со-содержащих катализаторов Фишера–Тропша в среде сверхкритического изопропанола и водорода .....	106
Заключение .....	112
Полученные результаты и выводы.....	113
Список работ, опубликованных по теме диссертации.....	114
Список цитируемой литературы .....	115
Приложение 1. Расчет фазового равновесия с помощью решения уравнения Пенга-Робинсона .....	135
Приложение 2. Исследование каталитических характеристик систем Ni-Cu-SiO <sub>2</sub> , полученных методом осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода, в реакции гидродеоксигенации анизола.....	140
Приложение 3. Благодарности.....	144

### Список принятых сокращений и обозначений

Метод SAS	Метод осаждения в среде сверхкритического флюида – Supercritical antisolvent
Метод RESS	Метод быстрого расширения сверхкритического раствора - rapid expansion of supercritical solution
$S_{\text{ВЕТ}}$	Удельная поверхность, определённая по методу Брунауэра-Эммета-Теллера
$A_{\text{СО}}$	Удельная поверхность, определенная по методу адсорбции СО
РФА	Рентгенофазовый анализ
СК	Сверхкритический
СКФ	Сверхкритический флюид
СКВ	Сверхкритическая вода
$\xi$	Коэффициент агломерации
БКЦ	Бренстедовский кислотный центр
ЛКЦ	Льюисовский кислотный центр
СП	Сродство к протону
ФМР	Ферромагнитный резонанс
ОКР	Область когерентного рассеивания
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия

## Введение

В настоящее время гетерогенные катализаторы и процессы с их использованием составляют по разным оценкам основу от 70 до 90 % современных технологий, используемых в химической промышленности для глубокой переработки ископаемого или возобновляемого углеводородного сырья, производства широкого спектра функциональных материалов с заданными свойствами для нужд микроэлектроники, добывающей и перерабатывающей промышленности, процессов тонкого органического синтеза, создания фармацевтических препаратов и др. [1]. К наиболее распространенным методам приготовления катализаторов можно отнести метод пропитки, золь-гель технологию, механическое смешение, осаждение, метод полимерных предшественников и ряд других. Одним из условий успешного применения методов для получения эффективных катализаторов является детальное понимание физико-химических процессов, происходящих в ходе синтеза, что делает возможным получение катализаторов с желаемыми характеристиками, востребованными в том или ином процессе.

Катализаторы и каталитические технологии – неотъемлемая составляющая парадигмы «зеленой химии» [2], они позволяют сократить время реакции, увеличить ее селективность, выход целевого продукта и повысить эффективность процесса в целом. Однако многие из вышеперечисленных методов приготовления самих гетерогенных катализаторов часто не соответствуют принципам «зеленой химии». Такие методы как пропитка, осаждение приводят к образованию большого количества сточных вод, которые требуют дальнейшей переработки. Другой проблемой приготовления катализаторов является использование солей нитратов как предшественников активной фазы катализаторов. Соли нитратов являются одними из наиболее удобных реактивов, широко используемых при создании гетерогенных катализаторов, поскольку они обладают хорошей растворимостью и позволяют получать широкий спектр металлических наночастиц. Недостатками использования нитратов в процессе приготовления катализаторов являются образование оксидов азота при термической обработке систем, а также сточных вод, содержащих нитраты металлов, что представляет особую опасность для экосистем.

Одним из новых и активно развивающихся подходов для синтеза гетерогенных катализаторов является использование сверхкритических флюидов (СКФ) на различных

этапах приготовления. Причины повышенного внимания к СКФ в данном случае заключаются в уникальных особенностях сверхкритического состояния вещества. При переходе в сверхкритическое состояние вещества достаточно резко изменяют свои свойства (полярность, вязкость, коэффициент диффузии, растворяющая способность и др.). Данная трансформация свойств открывает новые возможности и позволяет получать системы с принципиально новыми свойствами, которые могут быть востребованы и при приготовлении гетерогенных катализаторов. Использование СК флюидных технологий может упростить разделение уже синтезированных продуктов, сократить времена синтеза и увеличить чистоту синтезируемых каталитических систем, провести более эффективное диспергирование активной фазы или импрегнирование определенной матрицы соединениями предшественниками активного компонента. В связи с этим, использование сверхкритического состояния вещества для синтеза многокомпонентных гетерогенных катализаторов с контролируемой удельной поверхностью и дисперсностью активной фазы является актуальной задачей.

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

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

1. Разработать метод получения оксидов с заданной дисперсностью путем осаждения частиц зольей (Al-, Al-Si-содержащих зольей оксидов или гидроксидов) в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ ;
2. Разработать подходы к синтезу гетерогенных биметаллических (Ni-Cu) катализаторов путем совместного осаждения ацетатов металлов и зольей оксида  $\text{SiO}_2$  как предшественников металлических частиц и носителя в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Исследовать влияние соотношения  $\text{SiO}_2$ /металл на размерные и структурные характеристики полученных катализаторов;
3. Изучить влияние воды (как соразтворителя) в растворе ацетатных предшественников (Ni, Cu) в метаноле на размерные и структурные характеристики Ni-Cu-содержащих металлических катализаторов;
4. Исследовать процесс формирования металлической активной фазы Ni-Cu-содержащих катализаторов, а также Co-содержащих катализаторов методами

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

### **Научная новизна**

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

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

### **Практическая значимость**

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

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

- Способ получения Al- и Al-Si-содержащих оксидных систем путем осаждения стабильных золь-оксидов или гидроксидов в среде сверхкритического диоксида углерода;

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

### **Апробация работы**

Основные результаты работы представлены на различных конференциях и семинарах: 50-я юбилейная Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (МНСК-2012). – Новосибирск. – 2012; V Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». – Соловки. – 2014; IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком «Сигма»: Исследования, Инновации, Технологии». – Омск. – 2014; VIII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». – Зеленоградск, Калининградская обл. – 2015; IV German-Russian Seminar on Catalysis “Bridging the Gap between Model and Real Catalysis”. – Kloster Banz, Germany. – 2016.

### **Публикации**

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

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

#### **Личный вклад соискателя**

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

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

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

## **Глава 1. Литературный обзор. Получение функциональных материалов с использованием сверхкритических сред**

Методы создания гетерогенных катализаторов базируются на физико-химических закономерностях формирования дисперсных систем с определенным строением, размерными характеристиками и свойствами. Использование сверхкритических флюидов при синтезе дисперсных систем, в том числе и катализаторов, может приводить к образованию систем, строение и свойства которых отличаются от соответствующих характеристик систем, полученных в обычных условиях. В данном разделе описаны подходы и методы синтеза различных функциональных материалов, использующие сверхкритические флюиды. Более подробную информацию о применении сверхкритических флюидных технологий для производства различных материалов можно найти в работах [3–7].

### **1.1. Сверхкритическая сушка – получение аэрогелей**

Сверхкритическая сушка – один из первых примеров использования сверхкритических сред для синтеза материалов. С использованием этого метода еще в начале прошлого века синтезирован новый класс материалов – аэрогели [8]. Данные материалы представляют собой гели, где объем занимаемой жидкости заменен на соответствующий объем газа без изменения (или при незначительном изменении) сетчатой трехмерной структуры, образованной твердой фазой. Простое испарение жидкости из пор геля приводит к разрушению трехмерной структуры из-за капиллярных сил, действующих на поверхности раздела фаз жидкость-газ и возрастающих при уменьшении размера пор. При сушке геля в сверхкритических условиях дисперсионная среда находится в однородном состоянии (без образования менисков) и капиллярные силы практически отсутствуют [9].

Типичная схема синтеза аэрогелей (см. рис. 1.1) включает реакцию гидролиза предшественников с получением твердых частиц золя и сшивку несвязанных частиц золя в результате реакции поликонденсации между поверхностными группами нескольких частиц с образованием геля. Сверхкритическая сушка позволяет аккуратно удалить жидкость из пор геля, практически не разрушая его структуры. Полученные материалы обладают рядом уникальных свойств, среди которых прежде всего можно

отметить низкую плотность ( $0,003-0,5 \text{ г/см}^3$ ), высокую удельную поверхность (до  $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ ), высокую пористость (до  $99,8\%$ ), уникальные оптические свойства (коэффициент рефракции может варьироваться от  $1,007$  до  $1,24$ ) и рекордно низкую теплопроводность ( $\sim 0,017 \text{ Вт/(м*К)}$ ) [10].

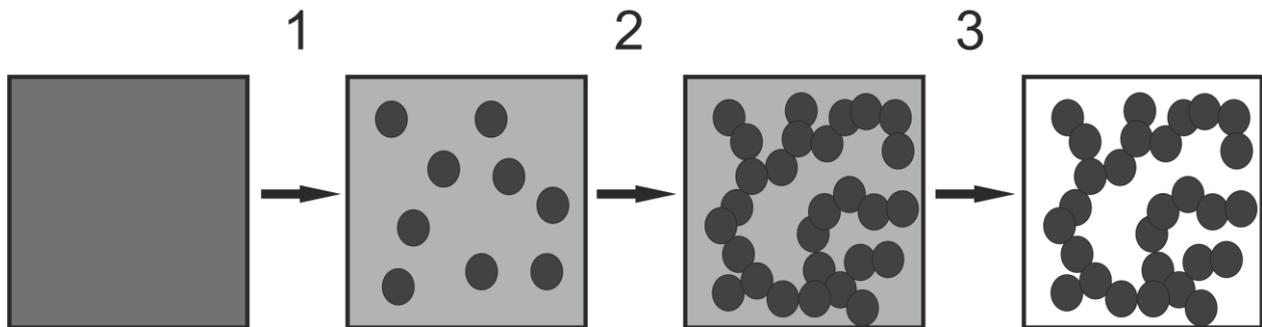


Рисунок 1.1. Схема синтеза аэрогеля: 1- реакция гидролиза предшественников и образование золя; 2- формирование геля из частиц золя; 3- сверхкритическая сушка геля.

Необычные свойства аэрогелей сделали востребованным и перспективным использование материалов на их основе для термической изоляции [11], в гетерогенных катализаторах [12], в системах очистки воздуха [13], при создании химических сенсоров [14], систем шумоизоляции [15] и в других приложениях.

В настоящее время условно различают два вида сверхкритической сушки аэрогелей: высокотемпературная и низкотемпературная в зависимости от типа используемого растворителя. Принцип сушки основан на переводе растворителя, находящегося в порах геля, в сверхкритическое состояние. Как было отмечено выше, в сверхкритическом состоянии отсутствует граница раздела фаз (жидкость-газ) и следовательно, отсутствуют капиллярные силы, что позволяет удалять растворитель без разрушения структуры геля. Если в качестве растворителей используют спирты или их водные растворы, то такую сушку называют высокотемпературной, поскольку критическая температура таких веществ (их смесей) во многих случаях превышает  $200 \text{ °C}$  (для метанола  $T_{\text{крит.}} = 240 \text{ °C}$ ,  $P_{\text{крит.}} = 80,9 \text{ бар}$ ) [16]. В этом случае существует опасность взрыва и утечки, что можно отнести к основным недостаткам данного метода сушки.

Низкотемпературная сушка основана на постепенном замещении растворителя, находящегося в порах, на жидкий диоксид углерода непосредственно в автоклаве. После полного или частичного замещения систему нагревают выше критической температуры диоксида углерода ( $T_{\text{крит}}=31\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{крит}}=73,8\text{ бар}$ ) и постепенно сбрасывают давление [17]. Преимуществами такого метода являются пожаробезопасность и возможность использовать материалы, не требующие большой термической стабильности. К недостаткам низкотемпературной сушки следует отнести большое время, требующееся для замещения растворителя на жидкий диоксид углерода, а также необходимость проведения ступенчатой замены растворителя на диоксид углерода из-за плохой взаимной растворимости двух жидкостей.

## **1.2. Метод быстрого расширения сверхкритического раствора (rapid expansion of supercritical solution - RESS)**

Метод быстрого расширения сверхкритического раствора (rapid expansion of supercritical solution - RESS) является одним из первых методов синтеза материалов с использованием сверхкритических флюидов [18,19], который основан на способности сверхкритического флюида растворять твердые вещества (соли и органические соединения). При реализации метода RESS происходит быстрый сброс давления раствора, находящегося в сверхкритическом состоянии, через сопло (см. рис. 1.2). Когда происходит падение давления, растворяющая способность флюида уменьшается, происходит нуклеация и формирование твердого дисперсного порошка.

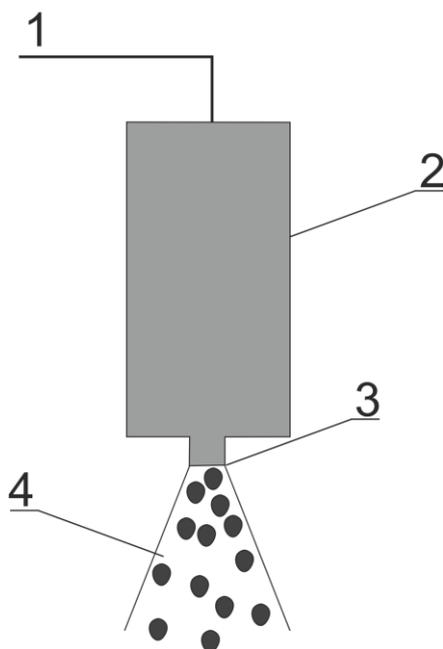


Рисунок 1.2. Принципиальная схема метода быстрого расширения сверхкритического раствора (rapid expansion of supercritical solution - RESS): 1 – линия подачи в сосуд сверхкритического флюида и твердого вещества, 2 – раствор вещества в сверхкритическом флюиде, 3 – сопло для быстрого расширения сверхкритического раствора, 4 – осажденное дисперсное вещество.

В первых работах по исследованию процесса RESS были получены дисперсные частицы полимеров: полипропилена [18], полистирола [20], полифинилсульфона [21]. На первом этапе в качестве сверхкритических растворителей использовали пропилен, пентан и пропан, поскольку в данных флюидах полимеры достаточно хорошо растворимы. Использование вышеупомянутых органических растворителей приводило к ряду проблем: необходимости проведения дополнительных процессов очистки и разделения, утилизации растворителей. В связи с этим позже сделана попытка замены данных растворителей на сверхкритический диоксид углерода. Используя сверхкритический  $\text{CO}_2$  как растворитель, получены пленки полидиметилсилоксана [22] и фтороакрилатного полимера [23].

Существуют несколько модификаций метода RESS. Так, например, для того, чтобы уменьшить агломерацию частиц, вывод сверхкритического раствора проводят в жидкость. Данный метод использовали при синтезе частиц CdS, где в качестве сверхкритического раствора был выбран аммиак, а распыление предшественника  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  проводили в раствор водного  $\text{Na}_2\text{S}$ , где и происходило превращение в CdS

[24]. Еще одна модификация метода RESS состоит в том, что расширение сверхкритического раствора производится на нагретую подложку. Растворенные в сверхкритическом флюиде предшественники выпадают на подложку и разлагаются. Таким методом синтезированы пленки никеля, меди, серебра, а также других металлов и оксидов [25].

К недостаткам метода RESS следует отнести ограниченное количество веществ, которое можно подвергнуть диспергированию, поскольку для многих из них растворимость в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  недостаточна для проведения процесса, а использование других флюидов часто ограничено их высокой токсичностью. Для улучшения растворяющей способности сверхкритического диоксида углерода часто используют соразтворители, такие как ацетон, этиленхлорид, метанол и другие спирты [26,27], однако и их использование зачастую не решает все проблемы, поскольку растворимость многих веществ в сверхкритическом углероде даже при использовании соразтворителей невысока, что вынуждает использовать большие объемы раствора и тем самым ограничивает использование данной методики.

### **1.3. Метод распыления с помощью сверхкритического флюида – атомизация и схожие методики**

В методах, связанных с распылением, расширение сверхкритического флюида приводит к атомизации раствора. В качестве сверхкритического флюида в этом методе используется диоксид углерода, а атомизация может быть достигнута как с использованием сопла, так и непосредственным быстрым расширением сверхкритического диоксида углерода, как это происходит в методе RESS. Однако в данном случае атомизации подвергается жидкий раствор диспергируемого вещества, в то время как в методе RESS диспергируемое вещество растворено непосредственно в сверхкритическом флюиде.

Основная идея метода использования сверхкритического  $\text{CO}_2$  для атомизации состоит в следующем: раствор диспергируемого вещества смешивается со сверхкритическим  $\text{CO}_2$  в «Т»-образном смесителе с минимальным объемом, далее происходит быстрое расширение смеси диоксида углерода и раствора с падением давления. В результате падения давления и быстрого испарения образуются дисперсные

частицы. Схема работы данного метода представлена на рисунке 1.3. Таким способом получены диспергированные белки и фармацевтические препараты [28]. Этот метод модифицирован в работе [29]: осаждение раствора проводили на нагретую поверхность, где и происходило разложение предшественников  $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  и  $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  с образованием оксидных частиц. В данном методе использовали водные растворы предшественников оксидных частиц [29].

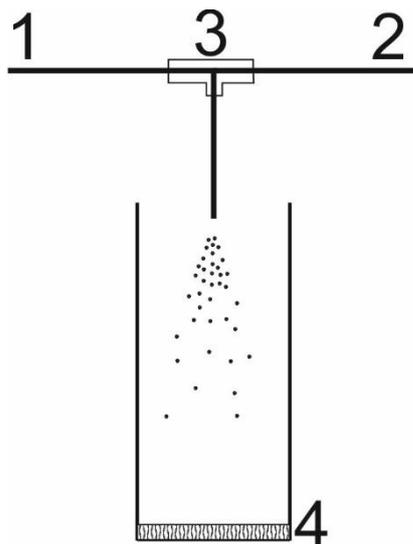


Рисунок 1.3. Принципиальная схема метода распыления с помощью сверхкритического диоксида углерода: 1 – поток сверхкритического  $CO_2$ , 2 – поток раствора диспергируемого вещества, 3 – «Т»-образный смеситель, 4 – фильтр для сбора диспергированного вещества.

В других методах раствор с диспергируемым веществом смешивается с диоксидом углерода в специальном коаксиальном сопле (см. рис. 1.4). После образования капель происходит быстрая диффузия сверхкритического диоксида углерода в капли раствора, при этом растворяющая способность растворителя уменьшается, и происходит выпадение дисперсного осадка. Данный метод успешно применяли для получения дисперсных частиц эфедрина, где в качестве растворителя использовали этанол [30]. В работе [31] проведено диспергирование  $\beta$ -каротина и подробно изучено влияние различных условий эксперимента (давление, температура, скорость потока) на морфологию образующихся частиц. В работе [32] проведено инкапсулирование  $\beta$ -каротина в полиэфире.

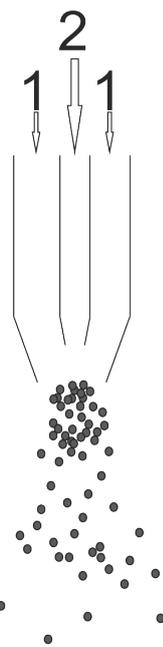


Рисунок 1.4. Схема диспергирования вещества в потоке сверхкритического  $\text{CO}_2$  с использованием коаксиального сопла: 1 – поток сверхкритического  $\text{CO}_2$ , 2 – поток раствора диспергируемого вещества.

Еще одна модификация данного метода состоит в том, что в реактор для атомизации впрыскивается эмульсия раствора диспергируемого вещества. При этом размеры капель в эмульсии после удаления растворителя с помощью  $\text{CO}_2$  в дальнейшем и будут определять размеры частиц. Так были получены частицы пироксикама [33] и кетопрофена [34]. С использованием эмульсий также были получены дисперсные частицы ибупрофена, инкапсулированные в биоразлагаемый полимер [35].

#### **1.4. Получение функциональных материалов с использованием сверхкритической воды (СКВ) и других сред**

Вода является «агрессивной» средой из-за большой коррозионной активности, что приводит к значительным трудностям при работе с ней в сверхкритическом состоянии. Данная особенность требует использования оборудования из дорогих коррозионно-устойчивых сплавов при работе с СКВ. Однако, несмотря это, сверхкритическая вода является интересной и перспективной средой для синтеза различных материалов, включая гетерогенные катализаторы.

Принцип синтеза материалов в сверхкритической воде состоит в следующем: водный раствор предшественников (солей) помещают в автоклав и нагревают до температуры, достаточной для перехода в сверхкритическое состояние при заданном давлении [36] (для воды  $T_{\text{крит.}} = 274 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{крит.}} = 221,2 \text{ бар}$ ). В этих условия происходит образование гидроксидов металлов и их дальнейшее разложение до оксидов соответствующих металлов. Возможен также вариант, когда в автоклав загружаются не соли металлов, а их гидроксиды [37].

Особенностью данного метода синтеза оксидных систем является возможность получать многокомпонентные оксидные твердые растворы со структурой типа флюорита  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Eu, Sm, La, Pr, Ca, Sr, Gd, Y}$ ) [38–40] без фазового расслоения на отдельные оксиды. Вероятным объяснением полного смешения компонентов является быстрая практически одновременная нуклеация оксидов в сверхкритических условиях. Данный метод позволяет получать материалы, которые невозможно синтезировать с использованием традиционных методик. Так получены двумерные структуры  $\text{K}(\text{Mg}_2\text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{12}$  [41].

Методом осаждения в сверхкритической воде синтезированы носители на основе смешанных оксидов церия и циркония, нанесенные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Используя данные носители, приготовлены катализаторы, содержащие в своем составе 0,5-1,5 масс. % палладия, которые испытывались в реакции нейтрализации отработанных автомобильных газов, а также в реакции полного окисления толуола [42,43]. Показано, что катализаторы, синтезированные в сверхкритической воде, характеризуются сильным взаимодействием оксидов Zr и Ce с носителем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что приводит к меньшему спеканию частиц при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  по сравнению с катализаторами, полученными с использованием традиционных методов синтеза. Нанесение палладия проводили двумя способами. В одном случае Pd вводили, используя метод пропитки уже синтезированных в СКВ оксидных систем. В другом – соль Pd добавляли непосредственно в процессе осаждения в сверхкритической воде, что приводило к более высокой дисперсности Pd по сравнению с традиционными методами пропитки [42,43].

Оксид титана с фазой анатаза был получен осаждением в сверхкритической воде и протестирован в реакции фотокаталитического обесцвечивания метиленового синего [44,45]. Также этот метод применен при создании  $\text{LaCoO}_3/\text{MgO}$  перовскитных материалов [46]. Показано, что данные материалы имеют более дефектную структуру и

большую удельную поверхность, чем перовскитные материалы, полученные методом Пикини [46].  $\text{LaCoO}_3/\text{MgO}$  материалы, синтезированные в сверхкритической воде, протестированы в реакциях разложения метана и толуола.

Помимо сверхкритической воды для синтеза материалов также могут быть использованы спирты, находящиеся в сверхкритическом состоянии. В среде СК изопропанола удается проводить реакции восстановления оксидов и солей металлов. Так в работе [47] показано, что сверхкритический изопропанол восстанавливает ряд оксидов ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Co}_x\text{O}_y$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и др.). Таким образом, сверхкритический изопропанол может быть использован для синтеза различных функциональных материалов на основе металлических частиц, закрепленных на различных носителях [48].

В работе [49] предложен оригинальный метод синтеза наночастиц  $\text{TiO}_2$  в среде сверхкритического раствора изопропанола и воды в проточном режиме. Показано, что полученный оксид титана (IV) имеет более узкое распределение частиц по размерам и меньший средний размер, чем частицы оксида титана (IV), полученные традиционным золь-гель методом. По схожей методике с использованием сверхкритического изопропанола в проточном режиме синтезированы системы, состоящие из  $\text{TiO}_2$ , допированные Fe [50] и Cu [51].

Следует отметить, что критические параметры изопропанола ( $T_{\text{крит.}} = 235 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{крит.}} = 53 \text{ бар}$ ) ниже критических параметров воды, особенно это касается давления. Также изопропанол не обладает столь высокой как вода коррозионной активностью. Следовательно, организация процесса с использованием сверхкритического изопропанола не требует столь больших капитальных затрат на создание оборудования, как при работе со сверхкритической водой.

### **1.5. Осаждение в среде сверхкритического антирастворителя - Supercritical AntiSolvent (SAS) precipitation**

Среди многих методов синтеза различных функциональных материалов, использующих сверхкритические условия, особое внимание заслуживает метод осаждения в среде сверхкритического антирастворителя – Supercritical AntiSolvent (SAS) precipitation благодаря «мягким» условиям синтеза и широкому кругу веществ,

пригодных для осаждения и диспергирования. Принцип метода SAS состоит в следующем: жидкий раствор определенного вещества (прекурсора), выходя с достаточно высокой скоростью из сопла, смешивается со сверхкритическим флюидом (антирастворителем), в результате чего растворяющая способность образующейся системы СКФ-растворитель резко уменьшается и происходит быстрое формирование твердого осадка. Необходимыми условиями проведения процесса являются хорошая взаимная растворимость флюида и растворителя, в то время как осаждаемое вещество должно быть нерастворимо во флюиде.

В качестве флюида-антирастворителя широко используется  $\text{CO}_2$ , что позволяет проводить осаждение в достаточно «мягких» условиях ( $T_{\text{крит.}}=31\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{крит.}}=73,8\text{ бар}$  для  $\text{CO}_2$ ). СК- $\text{CO}_2$  не является единственным антирастворителем – можно встретить работы, где используется сверхкритический этан [52]. Преимуществами  $\text{CO}_2$  являются его низкая стоимость, инертность, нетоксичность, пожаробезопасность, простота повторного использования и низкая растворимость многих веществ в СК- $\text{CO}_2$ . Метод осаждения в среде сверхкритического антирастворителя является одним из немногих методов синтеза, которые позволяют получать дисперсные рентгеноаморфные системы [53]. Действительно, сверхбыстрая диффузия СК- $\text{CO}_2$  при определенных параметрах процесса приводит к высокому пересыщению в системе растворитель- $\text{CO}_2$  из-за быстрой экстракции растворителя, что вызывает образование твердого дисперсного осадка за время, которое недостаточно для формирования кристаллической структуры.

### **1.5.1. Принципы работы метода SAS**

Существуют два основных подхода для осаждения растворенных веществ в среде сверхкритического антирастворителя. В оригинальном методе в реактор с помещенным в него раствором солей подается газообразный антирастворитель – Gas AntiSolvent (GAS), и при достижении определенных условий (давление, температура и др.) происходит выпадение осадка (см. рис. 1.5).

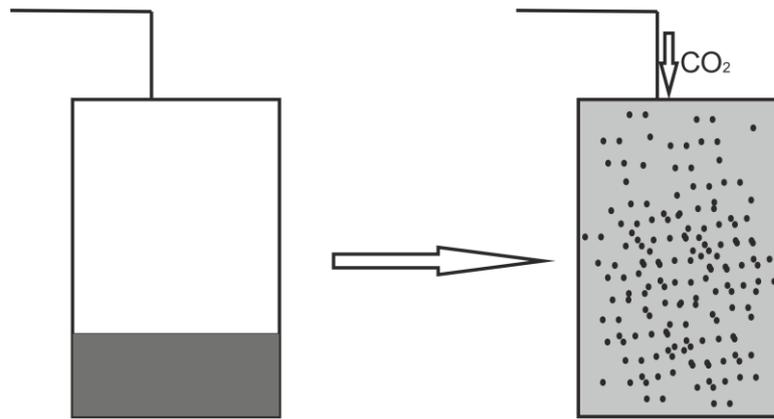


Рисунок 1.5. Схема работы метода осаждения газообразным антирастворителем - GAS. Диоксид углерода, находящийся под давлением, смешивается с раствором, приводя к изменению растворимости вещества и к его осаждению.

В другом случае раствор с осаждаемым веществом через сопло впрыскивается в сосуд, в который одновременно подается поток сверхкритического антирастворителя (см. рис. 1.6). В настоящее время аббревиатура SAS (SupercriticalAntiSolvent) традиционно используется именно для обозначения такого проточного варианта реализации метода осаждения растворенных веществ в среде сверхкритического антирастворителя.

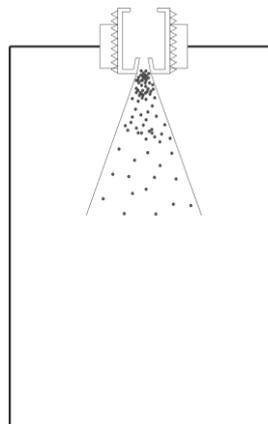


Рисунок 1.6. Схема работы проточного метода осаждения в среде сверхкритического антирастворителя - SAS.

Метод осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода – SAS является сложным комплексным процессом и включает в себя:

- установление фазового равновесия в системе растворитель/антирастворитель;

- эволюция течения струи раствора в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ ;
- диффузионный массоперенос между растворителем и антирастворителем, который приводит к пересыщению и, соответственно, к осаждению частиц.

Понимание физико-химических процессов, происходящих в системе, позволяет предсказывать характеристики получаемых частиц при различных условиях диспергирования. Обычно при использовании метода SAS можно варьировать температуру, давление, диаметр сопла для впрыска раствора, скорость потока раствора и антирастворителя. Каждый из этих параметров является принципиальным для формирования многокомпонентных дисперсий с заданным строением, морфологией и размерными характеристиками.

#### *Фазовое равновесие системы растворитель/антирастворитель*

При оценке фазового равновесия в общем виде нужно учитывать, что система состоит из трех компонентов:  $\text{CO}_2$ , растворитель и растворенное вещество. В большинстве случаев авторы работ используют допущение о том, что вещество, растворенное в условиях проведения эксперимента, практически не растворимо в смеси  $\text{CO}_2$ -растворитель, и его влиянием на фазовое равновесие в системе  $\text{CO}_2$ -растворитель можно пренебречь.

Данные о термодинамическом равновесии двухкомпонентных смесей  $\text{CO}_2$ -растворитель, где в качестве растворителя выступают такие соединения, как спирты, углеводороды, хлорорганические соединения, диметилсульфоксид, доступны в различных публикациях [54,55]. Эти данные позволяют ответить на вопрос, в какой области будет проходить процесс диспергирования растворенного вещества - в однофазной (сверхкритической), двухфазной (жидкость-газ) или жидкофазной области. Однако, если информация о фазовом равновесии при определенных условиях недоступна, прибегают к подходу моделирования фазовой диаграммы двухкомпонентной системы, используя уравнение состояния Пенга-Робинсона [56].

При проведении процесса в двухфазной области происходит формирование капель растворителя, размер которых определяет избыточная поверхностная энергия границы раздела фаз. В этом случае размеры получаемых после диспергирования частиц неизбежно будут определяться размерами капель.

Проведение процесса в однофазной области, когда смесь  $\text{CO}_2$ -растворитель будет находиться в сверхкритическом состоянии, позволяет получать более мелкие частицы с размерами 50 нм и меньше. Так в работе [57] на примере большого числа соединений, таких как амоксициллин, цефоницид, инсулин, рифампицин и других показано, что при работе в однофазной области в сверхкритическом состоянии происходит образование преимущественно сферических частиц с размерами до 500 нм.

В работах [58,59] подробно изучена морфология частиц красителя бронзового красного и цефалоспорина, полученных методом SAS при различных параметрах процесса (давление, соотношение растворитель- $\text{CO}_2$ , концентрация растворенного вещества). Показано, что при уменьшении давления и переходе в двухфазную область происходит увеличение среднего размера получаемых частиц, а также уширение функции распределения частиц по размерам. Также следует отметить, что увеличение температуры процесса приводит к изменению фазового равновесия и соответственно значению давления, при котором система будет находиться в сверхкритическом состоянии при определенном составе. Достаточно большая концентрация растворенного вещества (около 10 массовых %) также способна внести изменение в фазовое равновесие системы и изменить давление, при котором наблюдается однофазное сверхкритическое состояние в сторону больших значений [59]. Вместе с этим концентрации ниже 5 массовых %, как правило, не оказывают значительного влияния на фазовое равновесие системы.

#### *Эволюция течения струи раствора в сверхкритическом $\text{CO}_2$*

Взаимодействие струи раствора со сверхкритическим  $\text{CO}_2$  и динамика ее изменения в процессе впрыскивания во многом может определять морфологию частиц, получаемых методом осаждения в среде сверхкритического антирастворителя. Существует два принципиальных механизма смешивания струи растворителя и сверхкритического  $\text{CO}_2$ : механизм по типу смешивания газов – «газовая струя» и механизм разрушения струи с образованием капель растворителя в среде  $\text{CO}_2$  – «разрушение струи» [60].

Механизм типа «газовой струи» может быть реализован только при условии проведения процесса в однофазной области в СК условиях. Если же эксперимент будет проводиться в двухфазном режиме, то происходит разрушение струи на капли раствора.

В работе [61] изучено и рассчитано поведение струи при диспергировании практически не растворяющейся в  $\text{CO}_2$  воды, частично растворяющегося октанола-1 и полностью растворяющегося в  $\text{CO}_2$  хлористого метилена. Показано, что при работе в условиях полного растворения в  $\text{CO}_2$  происходит быстрое исчезновение поверхностного натяжения в системе растворитель- $\text{CO}_2$ , и смешивание происходит в режиме газовой струи. Авторы [61] показали, что при полном смешении поверхностное натяжение исчезает за время порядка  $10^{-3}$  с, и образование капель не наблюдается. При работе с частично растворяющимся октанолом-1 можно получать как разрушение струи по механизму смешивания газов, используя давления выше 80 бар, так и разрушение струи с образованием капель [61]. При работе с несмешивающимся растворителем (вода) всегда образуются капли при разрушении струи растворителя.

Разрушение струи на капли будет происходить при проведении диспергирования в двухфазной области, однако, как показано в работах [62,63], даже при давлениях незначительно превышающих давления, необходимые для достижения однофазного сверхкритического состояния, может происходить разрушение струи с образованием капель. Авторы связывают этот факт с наличием двух процессов, происходящих при впрыскивании растворителя в сверхкритический  $\text{CO}_2$ : исчезновение поверхностного натяжения в системе растворитель- $\text{CO}_2$  и непосредственно разрушение самой струи на капли. Для каждого процесса существует свое характерное время протекания:

$t_{\text{инп}}$  – характерное время исчезновения поверхностного натяжения в системе растворитель- $\text{CO}_2$ ;

$t_{\text{рс}}$  – характерное время разрушения струи на капли.

Если  $t_{\text{рс}}$  превосходит  $t_{\text{инп}}$ , то поверхностное натяжение в системе растворитель- $\text{CO}_2$  исчезает быстрее, чем успевают образовываться капли, и смешение происходит по механизму «газовой струи». Если же время исчезновения поверхностного натяжения  $t_{\text{инп}}$  превышает время разрушения струи  $t_{\text{рс}}$ , то мы можем наблюдать кратковременное образование капель растворителя даже при условиях работы в однофазной сверхкритической области. Следует отметить, что вариант диспергирования, когда  $t_{\text{инп}} > t_{\text{рс}}$ , зачастую реализуется при не очень высоких давлениях. Схема механизма смешения струи и сверхкритического  $\text{CO}_2$  показана на рисунке 1.7.

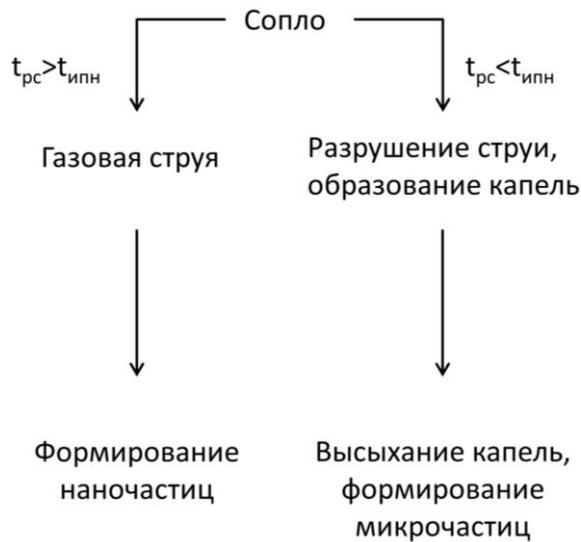


Рисунок 1.7. Схема механизма смешения струи и сверхкритического CO<sub>2</sub>.

Когда  $t_{ипн} < t_{рс}$ , процесс смешения происходит без образования капель растворителя в системе и протекает по механизму «газовой струи». Данный механизм часто реализуется в условиях, когда CO<sub>2</sub> и растворитель обладают хорошей совместной растворимостью, а также быстрой взаимной диффузией. Также следует отметить, что повышение давления процесса ( $P > 100$  бар) способствует реализации механизма смешения по типу «газовой струи». При реализации данного механизма не происходит образования четкой границы между жидкой фазой растворителя и фазой флюида CO<sub>2</sub> (см. рис. 1.8). Анализ литературных данных, говорит о том, что при реализации данного механизма смешения происходит образование наночастиц, тогда как образование микрочастиц становится возможно лишь при условии, когда  $t_{ипн} > t_{рс}$ , т.е. происходит разрушение струи и образование отдельных капель раствора при проведении процесса диспергирования SAS [57,60].

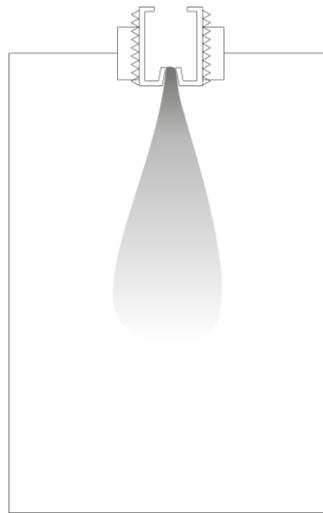


Рисунок 1.8. Схема механизма смещения по типу «газовой струи».

Разрушение струи с образованием капель может происходить по трем различным механизмам: симметричное рэлеевское разрушение струи, волновое разрушение струи и атомизация струи. Схемы образования капель для каждого механизма изображены на рисунке 1.9. Факторами, влияющими на то, по какому механизму будет происходить разрушение струи и образование капель, являются давление, скорость потока, вязкость, величина поверхностного натяжения, температура, плотность газовой среды и плотность жидкости, а также диаметр сопла. Некоторые из этих факторов являются взаимосвязанными.

При симметричном рэлеевском разрушении струи траектория полета капель практически совпадает с направлением потока жидкости и претерпевает лишь незначительные аксиальные отклонения (см. рис. 1.9 (а)). При данном типе разрушения струи образуются капли с двумя типами размеров: большие капли с размером, близким к диаметру сопла и маленькие капли, которые формируются при отрыве большой капли от струи. Стоит отметить, что иногда образование маленьких капель при рэлеевском разрушении не происходит [64].

При волновом разрушении струи на капли происходят аксиально асимметричные волновые колебания струи (см. рис. 1.9 (б)). Размеры капель, формирующихся при этом типе разрушения струи, могут иметь широкое распределение по размерам, поскольку траектории полета капель образуют расходящийся конус и в этом конусе могут происходить столкновения нескольких капель с образованием больших капель из более

мелких. Так размеры капель при ассиметричном волновом разрушении струи могут быть как больше, так и меньше, чем при рэлеевском разрушении струи [65].

Атомизация струи приводит к образованию капель с размерами зачастую меньшими, чем при рэлеевском и волновом разрушении струи. При атомизации траектории капель также как и в случае волнового разрушения струи образуют расходящийся конус (см. рис. 1.9 (в)), однако при атомизации слияния капель практически не происходит [66].

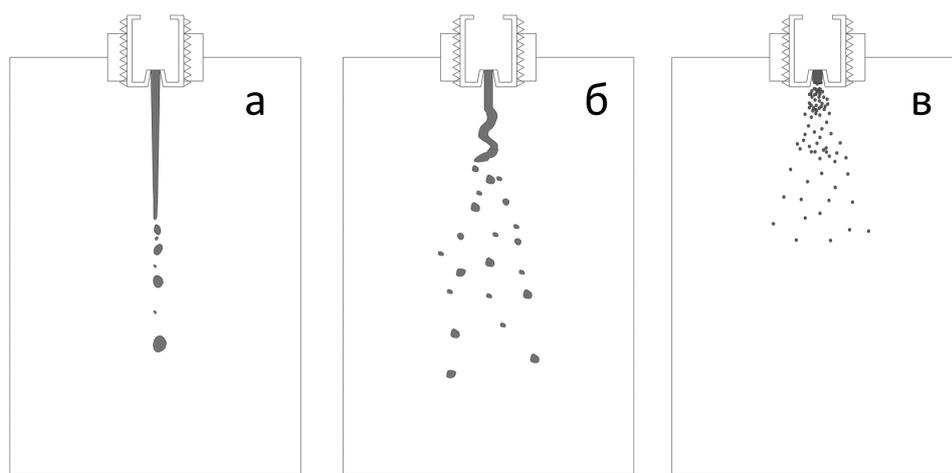


Рисунок 1.9. Схематичное изображение механизмов разрушения струи: а – рэлеевское разрушение струи; б – волновое разрушение струи; в – атомизация струи.

Реализация того или иного механизма разрушения струи зависит от следующих параметров: скорость струи, давление, температура, а также непосредственно зависит от типа жидкости и состава газовой фазы, в которую происходит распыление. Так, при увеличении скорости потока жидкости при прочих одинаковых условиях (давление, температура и др.) наблюдается последовательный переход от рэлеевского разрушения струи к волновому разрушению и атомизации струи [64,66]. Увеличение давления в системе приводит к сдвигу граничных условий скоростей потока для каждого механизма разрушения струи в сторону меньших значений. Так, например, в работе [65] показано, что при скорости потока метилового эфира тетрадекановой кислоты около 60 мл/мин, внутреннем диаметре сопла около 2 мм, и при давлении до 60 бар наблюдается симметричное рэлеевское разрушение струи, от 60 бар до 80 бар наблюдается

ассиметричное волновое разрушение струи, а дальнейшее повышение давления приводит к атомизации струи.

Тип жидкости и состав среды, в которой происходит процесс распыления, также сильно влияют на то, по какому механизму будет происходить разрушение струи. Так например в работе [64] показано, что переход от ассиметричного разрушения струи к атомизации для воды, этанола и метиленхлорида происходит при различных значениях скорости потока при прочих равных условиях. Значение скорости потока воды для перехода в режим атомизации при температуре 35 °С и давлении  $\text{CO}_2$  60 бар составляет 6,75 мл/мин, тогда как для этанола и метиленхлорида это значение существенно меньше и составляет около 2 мл/мин. Данное различие можно объяснить различным значением коэффициентов поверхностного натяжения в системах жидкость- $\text{CO}_2$ . Поверхностное натяжение в системе вода- $\text{CO}_2$  значительно выше, чем в системах этанол- $\text{CO}_2$  и метиленхлорид- $\text{CO}_2$ , что делает образование капель меньшего размера при атомизации более энергоемким процессом и требует, соответственно, большей скорости потока.

Следует отметить, что при растворении твердого вещества такие свойства раствора как вязкость, поверхностное натяжение и др. могут значительно изменяться по сравнению с чистым растворителем, и это может приводить к изменениям в механизме взаимодействия струи со сверхкритическим  $\text{CO}_2$ . В работе [67] показано, что увеличение концентрации сульфатаиозола до 10 масс.% в ацетоне не приводит к значительным изменениям в механизме взаимодействия струи раствора с антирастворителем. Следует однако учитывать, что каждое вещество будет оказывать различное влияние на свойства системы.

#### *Массоперенос в системе растворитель/ $\text{CO}_2$ и осаждение твердого вещества*

Как описано выше, существуют два принципиально разных механизма взаимодействия струи растворителя и  $\text{CO}_2$ : однофазное смешение типа «газовой струи» и двухфазное смешение с образованием капель растворителя в среде  $\text{CO}_2$ , сопровождающееся диффузией  $\text{CO}_2$  внутрь капель раствора.

При однофазном режиме поверхностное натяжение в системе раствор- $\text{CO}_2$  исчезает быстрее, чем происходит разрушение струи на капли, и процесс осаждения и образование твердых частиц происходит в смеси растворитель- $\text{CO}_2$ , находящейся в сверхкритических условиях. Для данного режима характерны большие величины

пересыщения, поскольку большинство твердых веществ имеют низкую растворимость в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Формирование твердых частиц при однофазном режиме смешения описывается уравнениями нуклеации, агломерации и конденсации [68–70]. При реализации данного режима из-за высокого пересыщения и быстрого процесса нуклеации происходит образование мелких частиц с размерами от 50 нм [57,60]. Следует отметить, что данные уравнения достаточно сложны и требуют знания большого количества параметров системы (растворимость твердого вещества в  $\text{CO}_2$ , значение величин поверхностного натяжения и др.), значения которых часто получить затруднительно. В связи с этим предсказательная сила теоретических моделей, количественно описывающих поведение системы, к сожалению, носит весьма ограниченный характер.

Двухфазный режим характеризуется образованием капель, которые либо полностью растворяются в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  (условие - растворитель и  $\text{CO}_2$  полностью смешиваются), либо происходит их частичное растворение (область сосуществования фаз жидкость-газ). В обоих случаях размеры частиц будут определяться размерами капель, которые формируются в процессе разрушения струи. В этом случае строение и размерные характеристики частиц будут обусловлены процессами нуклеации и диффузии. В частности, соотношение характерных скоростей двух этих процессов будет определять ту или иную морфологию частиц. В работе [71] показано, что режим, который характеризуется быстрой диффузией  $\text{CO}_2$  в раствор, приводит к формированию мелких частиц внутри объема капли. В то время как в противоположном случае (медленная диффузия, быстрая нуклеация) наблюдается быстрое зародышеобразование, что приводит к образованию фронта осадка, который движется внутрь объема капли. При реализации данного механизма происходит образование крупных полых частиц [72].

### **1.5.2. Параметры проведения процесса осаждения SAS и их влияние на морфологию получаемых частиц**

Условия, при которых проводится процесс диспергирования SAS, оказывают значительное влияние на морфологию получаемых твердых частиц и поэтому являются инструментами ее регулирования.

### *Влияние давления*

При увеличении давления происходит, как правило, уменьшение размера частиц и наблюдается переход от больших частиц с размерами десятки микрометров к мелким нанометровым частицам. Так в работе [59] показано, что при увеличении давления от 120 бар до 180 бар происходит уменьшение размеров частиц цефалоспорина от 1 мкм до 200 нм. Однако в работе [73] показано, что при варьировании давления от 75 бар до 250 бар не происходит значительного уменьшения размеров частиц амоксициллина, и его размеры остаются в диапазоне от 1-3 мкм.

Изменение давления системы приводит к изменению равновесного состава системы растворитель- $\text{CO}_2$ , что в свою очередь может приводить как разным режимам протекания процесса: двухфазному (газ/жидкость) или однофазному (полное смешение системы растворитель- $\text{CO}_2$ ). Увеличение давления может также приводить к изменению механизма разрушения струи. При работе в условиях, когда время исчезновения поверхностного натяжения больше чем время разрушения струи, при варьировании давления будет происходить изменение размеров капель и, следовательно, размеров получаемых частиц.

### *Влияние концентрации растворенного вещества*

Увеличение концентрации растворенного вещества приводит к увеличению размера частиц, получаемых диспергированием SAS. Этот эффект продемонстрирован в работах по диспергированию амоксициллина [74,75], рифампицина [76], ацетата иттрия [77] и  $\text{TiO}_2$  [78]. Следует учитывать, что повышение концентрации растворенного вещества может влиять на фазовое равновесие в системе растворитель- $\text{CO}_2$  и сдвигать однофазную область в большие давления. В работе [79] показано, что при увеличении концентрации цефонида от 50 г/л до 90 г/л происходит значительное увеличение размеров от 500 нм до 50 мкм, причем в случае больших размеров образуются полые частицы, формирование которых происходит при реализации диффузионно лимитированного процесса осаждения, когда фронт твердого осадка движется внутрь объема капли. Таким образом, образование полых частиц является следствием того, что процесс осаждения проходит в двухфазном режиме работы.

### *Влияние температуры*

Температурный режим, при котором обычно проводят процесс осаждения SAS, составляет от 35 °C до 60 °C. Критическая температура перехода  $\text{CO}_2$  в

сверхкритическое состояние составляет 31 °С, и для проведения диспергирования в СК-СО<sub>2</sub> достаточно лишь небольшого превышения этой температуры. Вместе с этим изменение температуры проведения процесса сильно влияет на термодинамическое равновесие в системе растворитель-СО<sub>2</sub>, что следует всегда учитывать при осаждении. Например, при увеличении температуры от 35 °С до 45 °С в системе СО<sub>2</sub>-ДМСО давление, при котором происходит переход из двухфазного в однофазное состояние, увеличивается на ~20 атм. [72]. Если в определенном температурном интервале не происходит перехода от двухфазного к однофазному режиму работы, то значительного изменения в размерах частиц не наблюдается [80]. Следует отметить, что использование невысоких температур позволяет использовать данный метод для диспергирования взрывчатых веществ [81] и лекарственных препаратов [74].

#### *Влияние концентрации СО<sub>2</sub>*

Концентрация антирастворителя также может оказывать сильное влияние на фазовое равновесие, которое реализуется в системе растворитель-СО<sub>2</sub>, и определяет в какой области (однофазной или двухфазной) будет происходить осаждение. В работе [59] показано, что при уменьшении мольной доли СО<sub>2</sub> с 0,98 до 0,5 размеры частиц цефоницида увеличиваются от 300 нм до 1,5 мкм. При незначительных изменениях концентрации СО<sub>2</sub>, которые не затрагивают фазового равновесия, размер частиц практически не изменяется.

#### *Влияние скорости струи и диаметра сопла*

Влияние скорости потока и диаметра сопла становится значительным только в том случае, когда характерное время исчезновения поверхностного натяжения больше, чем время разрушения струи на капли. Так, в работе [62] показано, что при увеличении скорости струи происходит переход между механизмами разрушения струи от рэлеевского разрушения до атомизации, что приводит к образованию капель различного размера, а, следовательно, и частиц разного размера, которые формируются из этих капель.

### 1.5.3. Примеры использования метода SAS для получения дисперсных форм фармацевтических препаратов

Важными преимуществами метода диспергирования SAS являются использование невысоких температур для проведения процесса (от 35 °C до 60 °C), а также возможность получения частиц в широком диапазоне размеров от 50 нм до 100 мкм и более. Благодаря этим особенностям метод SAS получил широкое развитие в области диспергирования лекарственных препаратов.

Реализация метода SAS с одновременным введением потоков раствора и сверхкритического CO<sub>2</sub> приводит к ряду преимуществ относительно метода GAS. Так при выходе на заданные условия эксперимента можно получать частицы с более узким распределением частиц по размерам. Изменяя различные параметры эксперимента (давление, концентрация вещества, температура, соотношение потоков раствора и CO<sub>2</sub>, диаметр сопла и плотность флюида), можно заданным образом варьировать размеры и строение получаемых частиц. Впервые совместное введение потоков растворителя и антирастворителя применялось для микронизации инсулина [82]. Показано, что метод SAS при одновременном введении потоков раствора и сверхкритического CO<sub>2</sub> позволяет получать частицы с размером 2 мкм и меньше, тогда как использование метода GAS приводит к образованию частиц с размером около 4 мкм.

В работе [83] метод SAS применен для диспергирования сальбутамола. Аэрозоль из данного препарата используется для получения ингаляторов купирования приступов бронхиальной астмы, хронической обструктивной болезни легких, а также при хроническом бронхите. Результаты работы показывают, что скорость струи и диаметр сопла является наиболее важными параметрами, которые определяют размеры и форму частиц [83]. В работе [84] показано *in vitro*, что частицы сальбутамола, полученные методом SAS, имеют хорошие ингаляционные свойства, а данный метод получения частиц является перспективным для создания аэрозольных ингаляторов.

Налмофен гидрохлорид является антагонистом опиоидных рецепторов и используется при лечении алкогольной, наркотической зависимости и других патологий. Также он используется для смягчения эффектов общей и местной анестезии. В работе [85] метод SAS использован для получения дисперсных частиц налмофен гидрохлорида. Подробно изучено влияние фазового равновесия в системе CO<sub>2</sub>-растворитель на размеры и кристалличность частиц препарата. Авторам удалось

получить частицы со средними размерами от 1 мкм до 5 мкм, в зависимости от условий проведения процесса диспергирования.

Ампициллин один из самых распространенных антибиотиков. Его используют при лечении инфекций почек, мочевого пузыря и др. Использование частиц ампициллина контролируемого размера позволяет увеличить его биодоступность и уменьшить его дозировку (за счет повышения эффективности усвоения). В работе [86] показано, что метод SAS позволяет получать частицы антибиотика в диапазоне размеров от 100 нм до 400 нм.

Метод SAS также применяли для диспергирования аторвастатина кальция – препарата, используемого при лечении сердечно-сосудистых заболеваний и инсульта [87]. Авторы исследовали влияние различных параметров (температура, давление, концентрация и др.) диспергирования на размеры получаемых частиц в диапазоне от 152 нм до 862 нм. Особое внимание в этой работе уделено тому, что аторвастатин кальция после диспергирования SAS получен в рентгеноаморфной форме, что происходит довольно часто для многих веществ из-за высокого пересыщения, образующегося в процессе диспергирования SAS. Рентгеноаморфный аторвастатин кальция имеет большую скорость растворения в воде, а также лучшую растворимость по сравнению с обычной формой, что делает рентгеноаморфный образец более эффективным при клинических испытаниях.

Одним из методов улучшения характеристик лекарственных препаратов является соосаждение препарата совместно с другим веществом. Данное вещество может выступать в роли как каркаса для лекарственного препарата, так и вспомогательного вещества, влияющего на механизм работы препарата. Такие свойства лекарственных препаратов как растворимость, скорость поступления и химическая стабильность можно контролировать путем введения нового вещества через взаимодействие препарата и вещества на супрамолекулярном уровне [88,89]. Метод SAS также позволяет проводить соосаждение лекарственного препарата совместно с другими веществами, причем из-за высокой скорости осаждения удается получать хорошо перемешанные многокомпонентные системы, в то время как традиционные методы (испарение, кристаллизация и др.) зачастую приводят к кристаллизации индивидуальных веществ по отдельности [90].

В работе [91] методом SAS получена хорошо смешанная система, состоящая из противовоспалительного средства дифлунизала и никотинамида. Полученная супрамолекулярная структура (соотношение дифлунизал/никотинамид 2/1) состоит из игольчатых кристаллов и имеет большую скорость растворения, по сравнению с соответствующим значением для чистого массивного дифлунизала. Следует отметить, что диспергирование SAS чистого дифлунизала также улучшает его растворимость в воде по сравнению с необработанным веществом.

Методом SAS получена система хорошо смешанных кристаллов парацетамола и дипиколиновой кислоты (соотношение веществ 1/1) [92]. Показано, что система парацетамол-дипиколиновая кислота, полученная методом SAS, имеет средний размер частиц 4,2 мкм, тогда как средний размер частиц, полученных традиционным методом испарения растворителя, составляет 64,9 мкм. Скорость растворения в водной среде смешанной системы, полученной диспергированием SAS, в 2,5 раза больше, чем для смешанной системы, полученной традиционным методом. Полученные смешанные кристаллы проще таблетировать, чем чистый парацетамол [92].

Используя метод SAS, получена система хорошо смешанных кристаллов напроксена и никотинамида с соотношением 2:1 [93]. Полученные частицы имели форму тонких пластинок с толщиной более 500 нм и размерами от 20 мкм до 1 мм.

Таким образом, диспергирование в среде антирастворителя СК-СО<sub>2</sub>, является перспективным одностадийным методом получения дисперсий индивидуальных и многокомпонентных лекарственных препаратов. Метод SAS позволяет быстро получать твердую форму препарата, свободную от растворителя, с узким распределением частиц по размерам. К недостаткам данного метода можно отнести использование полярных растворителей и дорогостоящего оборудования, которое должно функционировать при высоких давлениях. Однако вышеперечисленные уникальные возможности метода делают его привлекательным и востребованным в процессах получения фармацевтических препаратов с заданными свойствами. Более детальную информацию о применении метода SAS, а также других сверхкритических технологий в фармацевтике можно найти в обзорах [94–98].

#### **1.5.4. Примеры использования метода SAS для получения дисперсных форм полимеров и других органических соединений**

Получение полимеров с заданными свойствами (размеры частиц, длина полимерной цепи, молекулярно-массовое распределение и др.) является важной задачей. Традиционные методы (механическое измельчение, распылительная сушка, кристаллизация из раствора и др.) не всегда приводят к желаемым характеристикам получаемых полимеров, которые могут иметь недостаточно высокую термостабильность, широкое распределение частиц по размерам, большое количество оставшегося растворителя и т. п. [99]. Использование метода SAS благодаря мягким условиям проведения процесса, а также возможности получать частицы контролируемого размера с малым количеством оставшегося растворителя представляет собой привлекательную альтернативу традиционным подходам получения полимерсодержащих систем [100].

Один из первых примеров по диспергированию полимеров методом SAS можно найти в работе [101], в которой авторы получили биоразлагаемые полимеры, используемые для формирования и доставки лекарственных препаратов. Путем изменения условий проведения процесса диспергирования авторам удалось контролировать средний размер частиц в диапазоне от 50 нм до 10 мкм.

В работе [102] методом SAS получены частицы поли(3-гексилтиофена) со средним размером 36 нм. Поли(3-гексилтиофен) представляет собой полимерный проводник, который используется для создания солнечных батарей и проводящих пленок. В данной работе полученные частицы поли(3-гексилтиофена) нанесены на подложку и использованы как активный фотокаталитический слой.

В работе [103] изучено влияние различных условий проведения процесса диспергирования (температура, давление, скорость потока, смена растворителя и диаметр сопла) при получении частиц винной кислоты методом SAS. Показано, что при использовании ацетона как растворителя происходит образование частиц меньшего размера, чем при использовании спиртов. Винная кислота в цитируемой работе была исследована как соединение, моделирующее поведение лекарственного препарата, также она используется в пищевой и текстильной промышленности.

В работе [104] метод GAS использовали для выделения гемицеллюлозы из раствора ДМСО. В качестве соразтворителя ДМСО использовали воду, что позволяло

повысить растворимость гемицеллюлозы. Метод GAS позволяет быстро удалить высококипящий растворитель ДМСО и отделить гемицеллюлозу от других продуктов, что затруднительно сделать при традиционной сушке испарением. Также следует отметить, что полученные частицы гемицеллюлозы с размерами от 0,1 до 5 мкм могут быть использованы как носители в производстве лекарственных препаратов.

Еще одно производное целлюлозы – этилцеллюлоза было получено в дисперсной форме методом SAS [105]. Этилцеллюлоза представляет собой биосовместимый полимер, используемый для покрытия лекарственных препаратов. Данный полимер обращает на себя внимание тем, что он нетоксичен стабилен и гидрофобен. Авторами показано, что увеличение концентрации этилцеллюлозы от 1 масс.% до 4 масс.% приводит к значительным изменениям в морфологии частиц - от отдельных сферических частиц с размерами около 0,3 мкм до крупных агрегатов и даже нитей с размерами десятки мкм.

Авторами в работе [106] предложен метод получения пористого биоразлагаемого полимера на основе полилактида, который имеет широкий круг приложений в качестве деталей автомобилей, упаковочных материалов и др. Полученный полимер имеет диапазон пор от 24 мкм до 190 мкм и является перспективным носителем для лекарственных препаратов. Данный пористый полимер обладает лучшими пластичными характеристиками, чем полимер непористого строения.

Более детальную информацию об использовании метода SAS для создания различных полимеров можно найти в обзорах [107–109].

#### **1.5.5. Примеры использования метода SAS при синтезе различных функциональных материалов и композитов**

Впервые диспергирование в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> как в среде антирастворителя проведено для гексогена [81]. Благодаря «мягким» условиям проведения микронизации авторам, используя метод GAS, удалось получить дисперсную фазу взрывчатого вещества и исследовать влияние различных параметров эксперимента и растворителей на строение получаемых частиц гексогена. При этом размеры частиц гексогена варьировались от 10 мкм до 300 мкм.

Одними из первых примеров по синтезу функциональных материалов являются работы [77,110,111], где авторы получили ацетаты различных металлов со средним размером частиц порядка 100 нм. Данные системы могут использоваться в качестве предшественников для создания сверхпроводников [112]. В работе [113] изучено влияние различных условий синтеза (давление, изменение растворителя, диаметр сопла, температура, концентрация и др.) на характеристики получаемых частиц. На основании полученных результатов определен минимальный размер частиц 45 нм, которые можно получать методом SAS.

В работе [114] авторами получены частицы фуллерена -  $C_{60}$  методом осаждения SAS, где в качестве растворителя использовался толуол. Средний размер частиц фуллерена, полученным таким методом, можно варьировать от 29 нм до 40 мкм. Авторы установили линейную корреляцию между увеличением плотности сверхкритического диоксида углерода и увеличением среднего размера частиц  $C_{60}$  (плотность  $CO_2$  варьировали от 0,29 г/мл до 0,70 г/мл). Полученные частицы фуллерена представляют интерес для использования в фармацевтике, в качестве смазочных материалов, мембран и др.

Метод SAS также может быть использован как метод инкапсулирования различных частиц. Так, в работе [115] наночастицы диоксида кремния были покрыты слоем коммерческого полимера Eudragit® RL 100 (Rohm America LLC, USA). При инкапсуляции мелких частиц  $SiO_2$  с размерами около 16 нм происходит агломерация частиц оксида кремния и полимера. Однако при инкапсуляции более крупных частиц  $SiO_2$  (с размерами около 600 нм) путем варьирования отношения концентраций полимера и  $SiO_2$  удается получать наночастицы оксида, покрытые тонкой пленкой полимера.

Используя метод осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода и реакцию гидролиза в среде сверхкритического этанола, в работе [116] получены частицы диоксида кремния. Проведено сравнение размерных характеристик и свойств частиц  $SiO_2$ , полученных по двум различным методикам. Средний размер частиц  $SiO_2$ , полученных в сверхкритическом этаноле, составляет менее 1 мкм, тогда как при осаждении в среде сверхкритического  $CO_2$  удалось получить частицы со средним размером около 2 мкм. Интересно отметить, что при использовании этанола образуются

пористые частицы с величиной удельной поверхности  $S_{БЭТ}$  более  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ , тогда как при использовании  $\text{CO}_2$  происходит образование непористых частиц с  $S_{БЭТ}$  менее  $70 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Существует оригинальная модификация метода SAS для работы с водными растворами веществ. Известно, что вода довольно слабо растворяется в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , тем самым создавая трудности при использовании традиционного метода SAS. Для улучшения смешиваемости вода- $\text{CO}_2$  в систему добавляют соразтворитель, например, спирт. Таким образом, в качестве антирастворителя в данном случае используется уже не чистый  $\text{CO}_2$ , а бинарная система соразтворитель- $\text{CO}_2$ , которая смешивается с водным раствором. Однако данная методика помимо того, что расширяет возможности метода SAS, приводит и к некоторым сложностям его применения. Введение значительного количества соразтворителя может приводить к изменению термодинамических характеристик системы, что в свою очередь может привести к фазовому расслоению системы. Данный подход по введению соразтворителей реализован при микронизации лизоцима [111], лактозы [117] и ацетата иттрия [118].

Еще одна модификация метода SAS, где в качестве раствора для распыления использовали обратные водные эмульсии соединений предшественников в органическом растворителе, применена при синтезе оксидных частиц  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  [119]. Особенность данного метода заключается в том, что сверхкритический  $\text{CO}_2$  выступает как в роли антирастворителя, так и в роли реагента. Синтезированные обратные эмульсии предшественников металлов (силикаты, вольфраматы и молибдаты натрия) получают с помощью поверхностно активных веществ и ультразвукового воздействия. Затем их распыляют через сопло в поток  $\text{CO}_2$ , где предшественники взаимодействуют с  $\text{CO}_2$ , формируя фазу карбоната, а она уже осаждается в виде порошка. После прокалки фазы карбоната удается получить сферические оксидные частицы с узким распределением по размерам и средним размером 29 нм.

Метод SAS также применяется для создания композиционных материалов. Так в работе [120] синтезированы материалы, состоящие из полиметилметакрилата, модифицированного углеродными нанотрубками. Показано, что модифицированные материалы, полученные методом SAS, имеют лучшие механические характеристики, чем композиционные материалы, полученные методом традиционной сушки раствора полимера и модификатора.

Еще один пример удачного использования метода SAS – это микронизация красителей и пигментов [121–123]. Данный метод позволяет получать частицы пигментов в диапазоне размеров от 50 нм до нескольких микрометров.

### **1.5.6. Примеры использования метода SAS в синтезе гетерогенных катализаторов и сопутствующих функциональных материалов**

Метод осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет получать различные функциональные материалы с узким и контролируемым распределением частиц по размерам. Благодаря быстрой диффузии  $\text{CO}_2$  и низкой растворимости большинства веществ в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  в системе образуется высокое пересыщение, что приводит к образованию плохо окристаллизованной фазы или полностью рентгеноаморфных материалов. Подобная особенность метода SAS привлекает внимание исследователей в области синтеза гетерогенных катализаторов, поскольку именно образование крупных кристаллитов часто приводит к фазовому расслоению и не позволяет получать многокомпонентные смешанные системы, состоящие из разных металлов или оксидов, которые обладают лучшими каталитическими свойствами, чем индивидуальные фазы.

Также следует отметить, что метод SAS позволяет получать дисперсные металлсодержащие системы без использования солей нитратов при синтезе и избегать образования большого количества вредных стоков и отходов. Это делает метод SAS более экологически чистым по сравнению с традиционными методами синтеза катализаторов, что соответствует основным направлениям «зеленой химии», определенным Ноури в 2005 году [124].

Одной из первых попыток по использованию методики SAS для получения катализаторов является работа итальянских ученых [125], в которой авторы получили  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -катализатор окислительной дегидрирование этана в этилен, в качестве растворителя использовался диметилсульфоксид. Полученный катализатор имел более высокую селективность по этилену в сравнении с  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  катализатором, полученным прямым разложением ацетата. Авторы обнаружили, что полученные методом SAS частицы образуют агломераты, имеющие полое строение. Интересно отметить, что при сравнении ИК спектров образцов ацетата самария – предшественника оксидной фазы,

полученного методом SAS, и ацетата, не подверженного обработке, исследователи обнаружили отличия в их спектрах, которые отнесли к образованию фазы карбоната  $\text{Sm}(\text{HCO}_3)_3$ . Однако фазы карбоната на дифрактограмме осажденного в  $\text{CO}_2$  образца обнаружить не удалось. Таким образом, можно предположить, что при проведении диспергирования методом SAS, вероятно, происходит частичное разложения органической составляющей соли предшественника с образованием карбонатной соли.

Аналогичная методика осаждения в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  использована для получения гетерогенных ванадил фосфатных катализаторов окисления н-бутана в малеиновый ангидрид [53,126,127]. Авторы показали, что активной фазой данного катализатора является не определенная кристаллическая структура фосфата ванадила, как полагали большинство исследователей ранее, а аморфная фаза, которую удалось успешно получить осаждением в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Следует отметить, что данные катализаторы, полученные методом осаждения в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , проявляют более высокую активность, чем катализаторы, полученные традиционными методами приготовления. При этом катализаторы, полученные методом SAS, не нуждаются в активации. В то же время процесс активации традиционных катализаторов, по всей видимости, и связан как раз с образованием активной аморфной фазы фосфата ванадила на поверхности хорошо окристаллизованных частиц непосредственно в процессе реакции [53,126,127].

Метод SAS применяли для приготовления предшественников Cu-Mn-оксидных катализаторов окисления CO. Катализатор получали разложением предшественников – ацетатов меди и марганца, которые осаждали в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  из раствора этанола [128]. Метод SAS позволяет получить смешанную оксидную фазу  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  со структурой гопколита без примесей индивидуальных оксидов меди и марганца. Авторы полагают, что получение чистой смешанной фазы стало возможным благодаря высокому пересыщению, которое образуется при осаждении методом SAS и приводит к осаждению аморфных порошков. Также авторами исследовано влияние добавления воды в раствор ацетатов меди и марганца на каталитическую активность катализаторов [129,130]. Продемонстрировано, что наибольшая активность наблюдается у катализаторов, в производстве которых содержание воды составляло 10% от объема. Следует отметить, что при добавлении уже 5% воды в раствор этанола, методом РФА удается обнаружить фазу  $\text{MnCO}_3$ . При увеличении содержания воды от 0% до 15% от

объема наблюдается снижение удельной площади поверхности предшественников, полученных осаждением в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , от  $264 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ , однако при термическом разложении предшественников наблюдается обратная тенденция - происходит увеличение удельной площади поверхности от  $33 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $175 \text{ м}^2/\text{г}$ . Авторы связали такое поведение с увеличением содержания фазы карбоната в непрокалённых образцах и с ее разложением при прокаливании.

Помимо получения каталитических предшественников и непосредственно катализаторов, метод SAS также применяли для получения оксидов и носителей, таких как  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ . Данные материалы были использованы в качестве носителей для Au-содержащих катализаторов газофазного низкотемпературного окисления CO [131,132] и AuPd-содержащих катализаторов жидкофазного окисления бензилового спирта [133]. Так в работах [131,132] показано, что катализаторы, в которых в качестве носителей использовались  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ , полученные методом SAS, демонстрируют значительно более высокую конверсию, по сравнению с коммерчески доступными носителями или носителями, полученными по традиционной методике. Авторы связали это с высокой дефектностью структуры получаемых носителей, которая позволяет стабилизировать нанесенные металлы в высокодисперсном состоянии [131,132].

Следует отметить, что морфология частиц фазы  $\text{CeO}_2$ , полученных по методике осаждения в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ , значительно отличается от морфологии частиц, полученных традиционным способом разложения ацетата [129, 130]. Так, в образцах  $\text{CeO}_2$ , полученных методом SAS, присутствуют сферические агломераты со средним размером от 32 до 120 нм, состоящие из частиц размером от 3 до 8 нм. Метод ПЭМ показал, что во внутренних областях агломератов присутствуют полости. В образце, полученном путем прямого прокаливания ацетата, наблюдали лишь частицы размером от 2 до 6 нм, собранные в плотные агломераты сложной формы.

При нанесении золота на  $\text{CeO}_2$ , наибольшую конверсию CO демонстрируют образцы, полученные с использованием метода SAS. Авторы связывают это с тем, что при использовании этого носителя наблюдается наибольшая дисперсность золотых частиц. Если размеры частиц золота на носителях, полученных традиционным путем, составляют 2 нм до 40 нм, то в образце, где носитель был получен методом SAS, кластеры золота суб-нанометрового размера равномерно покрывают носитель [132]. Авторы связывают такую дисперсность с образованием на поверхности оксидной фазы

большого количества дефектов, которые стабилизируют высокодисперсные частицы золота.

В работе [133] авторы показали, что AuPd- катализаторы, в которых в качестве носителя использовали CeO<sub>2</sub>, полученный методом SAS, демонстрируют высокую конверсию в реакции низкотемпературного окисления (T= 25 °C) бензилового спирта и высокую селективность по отношению к бензилальдегиду. Следует отметить, что дисперсность нанесенных металлических частиц, очень высока и схожа с Au/CeO<sub>2</sub> катализатором, описанным в работе [132].

В работе [80] авторы детально исследовали влияние таких параметров, как температура, давление, скорость потока растворителя, концентрация растворенной соли, диаметр сопла и отношение скорости подачи CO<sub>2</sub> к скорости потока растворителя на размер и морфологию полученных частиц фазы TiO(OAc)<sub>2</sub>. Варьирование температуры от 25 °C до 55 °C не привело к значительному изменению среднего размера частиц. Показано, что варьирование плотности CO<sub>2</sub> также не оказывает значительного влияния на размер частиц. При изменении давления от 100 до 200 бар средний размер частиц колеблется от 30 до 35 нм. Наиболее серьезное влияние на размер частиц фазы TiO(OAc)<sub>2</sub> оказывают изменения таких параметров, как скорость потока растворителя, изменение диаметра сопла и концентрация TiO(OAc)<sub>2</sub>. При изменении этих параметров можно варьировать средний размер частиц от 27 нм до 100 нм и более.

Методом SAS в работе [134] синтезированы оксидные системы NiO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, которые протестированы в реакции полного окисления пропана. Обнаружено, что Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является наиболее активным катализатором полного окисления пропана из серии синтезированных оксидов. Также в данной работе изучено влияние добавок воды в растворе на свойства оксидных систем. Было показано, что добавление 10 объемных процентов воды приводит образованию наиболее активного катализатора окисления – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с площадью удельной поверхности более 100 м<sup>2</sup>/г, который позволяет достичь более 50% конверсию пропана при температуре 175 °C.

В работе [135] методом SAS синтезированы системы на основе диоксида титана из различных алкоксидов. Данные системы протестированы как носители для AuPd гетерогенных катализаторов окисления бензилового спирта и прямого синтеза пероксида водорода. Показано, что TiO<sub>2</sub>, синтезированный из изопропоксида титана, проявляет себя как наилучший носитель для катализатора данных реакций. Данный

образец  $\text{TiO}_2$  имеет наибольшее значение удельной площади поверхности  $S_{\text{БЭТ}} = 91 \text{ м}^2/\text{г}$ , а AuPd металлические частицы, нанесенные на этот образец, наиболее устойчивы к спеканию, в сравнении с образцами на основе носителей, полученных из других соединений.

Катализаторы Co/ZnO процесса Фишера-Тропша получены методом SAS в работе [136], и их каталитические характеристики сравнивались с катализатором Co/ZnO, полученным традиционным методом соосаждения. Показано, что катализатор, синтезированный методом SAS, имеет более высокую удельную поверхность металлических частиц и активен в реакции конверсии CO при более низких температурах по сравнению с катализатором, полученным методом соосаждения.

Высокие значения скорости диффузии и пересыщения, которые реализуются при диспергировании методом SAS, могут приводить к формированию таких фаз, синтез которых невозможен с помощью традиционных подходов. Так в работе [137] продемонстрировано, что при использовании метода SAS удается получить смешанный гидроксикарбонат меди и цинка, имеющий редкую структуру георегита. Показано, что катализатор, полученный из гидроксикарбоната со структурой георегита проявляет значительно большую активность в реакциях синтеза метанола и низкотемпературного парового риформинга CO, чем коммерческие катализаторы.

В работе [138] метод SAS использован для синтеза смешанных оксидных частиц  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  с размерами от 3 нм до 10 нм, образующих сферические агломераты полого строения. Средний размер агломератов составлял около 50 нм, а толщина стенок – от 10 нм до 20 нм. Полученные  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  частицы по данным РФА соответствовали частицам твердого раствора со структурой  $\text{CeO}_2$ , так как на полученных дифрактограммах наблюдались лишь пики от искаженной фазы  $\text{CeO}_2$ . В работе [139] полученные методом SAS полые агломераты  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  с разным содержанием Mn были исследованы на предмет их кислородной емкости. Установлено [139], что увеличение содержания Mn до 44 атомных % приводит к увеличению емкости системы по кислороду. Данные смешанные системы использованы как гетерогенные катализаторы процесса восстановления оксидов азота  $\text{NO}_x$  до  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [140]. Наибольшая активность системы  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  в реакции восстановления  $\text{NO}_x$  наблюдалась при атомном соотношении Mn/Ce=1/1 [140]. В работе [141] исследовали влияние различных добавок поверхностно активных веществ (поливинилпирролидон,

полиэтиленгликоль и другие) на характеристики смешанных оксидных систем  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ . Показано [141], что использование этих добавок уменьшает степень агломерации частиц и увеличивает удельную площадь поверхности и тем самым улучшает каталитические характеристики синтезированных систем.

Методом SAS синтезированы смешанные оксидные системы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  [142], которые обладают так же, как и  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  системы [138], высоким значением кислородной емкости. Данные  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  системы имеют очень схожую морфологию полых агломератов как это было с системой  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  [138] и структуру твердого раствора без фазового расслоения на отдельные оксиды Ce и Zr. Наибольшей кислородной емкостью обладает оксидная система с атомным соотношением  $\text{Ce/Zr}=3/1$ . В работе [143] исследовано влияние добавок меди в системах  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , полученных методом SAS, на величину кислородной емкости и каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления CO. Наибольшая величина кислородной емкости и каталитической активности была достигнута при содержании Cu 2,63 мольных % [143].

Методом SAS синтезированы смешанные  $\text{MnO}_x\text{-FeO}_y$  системы, состоящие из полых агломератов [144]. Продемонстрировано, что системы, полученные методом SAS, характеризуются большей степенью взаимодействия между железом и марганцем, по сравнению с системами полученными традиционным методом осаждения. При исследовании их каталитических свойств в реакции селективного восстановления оксидов азота  $\text{NO}_x$  показано, что при атомном соотношении  $\text{Mn/Fe}=1/1$  наблюдается наилучшая степень конверсии  $\text{NO}_x$ . Таким образом, системы  $\text{MnO}_x\text{-FeO}_y$ , полученные с использованием метода SAS, обладают лучшими каталитическими характеристиками, чем системы, полученные осаждением из раствора. Так конверсия NO при использовании катализатора, полученного с помощью метода SAS, достигает 95% при  $T=220\text{ }^\circ\text{C}$ , тогда как у катализатора, полученного осаждением, конверсия составляет 85 %.

В работе [145] методом SAS получены сферические частицы ацетата магния с размером в диапазоне от 300 нм до 700 нм. Данные частицы использованы как предшественники систем хранения водорода на основе гидрида магния, который способен выделять водород при термическом разложении и поглощать водород при повышенных давлениях (10-50 бар). Показано [145], что скорость выделения водорода

из частиц гидрида магния, полученного методом SAS, выше чем у частиц, полученных путем механического измельчения.

### 1.6. Заключение к литературному обзору

В литературном обзоре описаны основные подходы, использующие сверхкритическое состояние вещества для синтеза различных функциональных материалов. Вышеперечисленные методики позволяют получать материалы с уникальными характеристиками и свойствами (аэрогели, рентгеноаморфные фосфаты ванадила и др.). Такие системы сложно синтезировать с использованием традиционных подходов. В настоящее время наибольшая востребованность сверхкритических флюидных технологий наблюдается в области синтеза фармацевтических препаратов и биологически активных веществ, поскольку улучшение характеристик получаемых веществ является более приоритетной задачей, чем снижение себестоимости их получения.

Стремительное развитие техники, появление новых материалов и совершенствование инженерных решений постепенно приводит к доступности и экономической привлекательности процессов, реализуемых при повышенных температурах и давлениях. Количество работ, посвященных приготовлению катализаторов с использованием сверхкритических флюидов, продолжает увеличиваться, несмотря на все еще относительно высокую стоимость оборудования для проведения синтеза. Получаемые катализаторы часто демонстрируют рекордную селективность и активность в ряде процессов, что является ярким примером квалифицированного и адекватного применения сверхкритических сред для синтеза гетерогенных катализаторов с заданными свойствами.

Подводя итог литературному обзору работ, посвященных применению сверхкритической среды как антирастворителя для синтеза гетерогенных катализаторов, необходимо отметить несколько важных аспектов. Практически все перечисленные примеры относятся к синтезу массивных катализаторов или оксидных носителей. Описанные методы позволяют получить рентгеноаморфные и высокодефектные системы, которые демонстрируют рекордные каталитические свойства по сравнению с катализаторами, полученными с использованием традиционных методов синтеза.

Другой важной особенностью полученных ранее систем с использованием сверхкритических сред является их относительно невысокая удельная поверхность. Также следует отметить, что в открытой литературе можно найти достаточно ограниченное количество работ, посвященных получению металлических и биметаллических катализаторов, закрепленных на оксидные матрицы, с использованием сверхкритических флюидов, которые демонстрировали бы термическую стабильность и позволяли варьировать размерные и структурные характеристики катализаторов. В связи с этим, использование сверхкритических флюидных технологий для получения многокомпонентных термически стабильных гетерогенных металлических катализаторов, с большой удельной поверхностью и дисперсностью активной фазы является актуальной задачей.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Исходные материалы и реагенты

Для приготовления Al- и Al-Si- содержащих, структурированных оксидных систем методом SAS использовали следующие реагенты:

- Тетраэтоксисилан (TEOS) 98+% Acros Organics;
- Изопропоксид алюминия (AliPrO) 98+% by Acros Organics;
- Ацетилацетон (асас) марки «ч» компании «Вектон»;
- Диоксид углерода CO<sub>2</sub> с чистотой 99,8% (Промгазсервис);
- Изопропанол (iPrOH) марки «осч» ООО «НПО Химсинтез».

Для приготовления методом SAS Ni-Cu-содержащих каталитических систем со структурой твердого раствора использовали следующие реагенты:

- Ацетат никеля (Ni(OAc)<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O, 99%, extra) Acros Organics;
- Ацетат меди (Cu(OAc)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O, ACS reagent) Acros Organics;
- Метанол J.T.Barker, HPLC Gradient Grade;
- Диоксид углерода CO<sub>2</sub> с чистотой 99,8% (Промгазсервис);
- Тетраэтоксисилан (TEOS) 98+% Acros Organics.

Для исследования методом ФМР *in situ* процесса восстановления кобальт-содержащих катализаторов процесса Фишера–Тропша в среде сверхкритического изопранола (или газообразного H<sub>2</sub>) использовали следующие реагенты:

- Изопропанол (iPrOH) марки «осч» ООО «НПО Химсинтез»;
- Нитрат кобальта (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O) марки “ч” ОАО “АЗК и ОС” г. Ангарск;
- Оксид алюминия (δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ОАО марки А-64 “АЗК и ОС” г. Ангарск с размером гранул 0,25–0,50 мм использовали как носитель для приготовления катализаторов.

### 2.2. Методы синтеза систем с использованием SAS

#### 2.2.1 Приготовление Al- и Al-Si-содержащих оксидных систем методом SAS

Для синтеза Al-Si зелей использовали предварительно гидролизованный TEOS (H<sub>2</sub>O/Si=1,5 C<sub>Si</sub>=2,42 моль/л) и раствор AliPrO с асас (Al/асас=2, C<sub>Al</sub>=1 моль/л) в изопраноле (iPrOH). Предварительно гидролизованный TEOS готовили смешением

его с водным раствором HCl с pH=2 и iPrOH. Перед использованием его выдерживали при комнатной температуре более двух суток. Раствор Al<sub>i</sub>PrO/асас готовили смешением свежеперегнанного Al<sub>i</sub>PrO с iPrOH; затем к раствору медленно, при перемешивании, приливали раствор асас в iPrOH. Предварительно гидролизованный TEOS смешивали с iPrOH, далее добавляли раствор Al<sub>i</sub>PrO/асас, тщательно перемешивали, после приливали водный раствор с pH=2. Концентрация раствора C<sub>SiO<sub>2</sub>+AlOOH</sub>=30 г/л, отношения H<sub>2</sub>O/Si=8, H<sub>2</sub>O/Al=6. Золь гидроксида алюминия готовили аналогично Al-Si золям, только не добавляли предварительно гидролизованный TEOS. Растворы выдерживались трое суток перед диспергированием. Было приготовлено 5 образцов золя с мольными соотношениями Al/Si= 1/9; 3/7; 1/1; 7/3; 9/1, а также золь без Si. Соответственно, образцы, синтезированные из этих золь, обозначены Al<sub>1</sub>Si<sub>9</sub>, Al<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>, Al<sub>5</sub>Si<sub>5</sub>, Al<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>, Al<sub>9</sub>Si<sub>1</sub> и Al<sub>10</sub>Si<sub>0</sub>. Для проведения осаждения золи были разбавлены до концентрации C<sub>SiO<sub>2</sub>+AlOOH</sub>=10 г/л.

Осаждение золь в среде сверхкритического диоксида углерода методом SAS проводили с помощью специализированного комплекса для диспергирования SAS-50 (Waters, USA). Жидкий диоксид углерода поступал через нагреватель 5 (рис. 2.1) с помощью насоса высокого давления 4 в сосуд для осаждения 9. После получения нужных экспериментальных условий (температура, давление и поток CO<sub>2</sub>) чистый растворитель (изопропанол) поступал через сопло 8 с помощью насоса высокого давления 7 в сосуд для осаждения 9. Изопропанол быстро растворялся в CO<sub>2</sub> и осаждение алюминий- и кремнийсодержащих порошков происходило на металлический фильтр 11. Смесь изопропанола и диоксида углерода поступала в сепаратор 14, где давление понижали до значений около 12 бар для того, чтобы отделить газ от жидкости. Давление контролировали с помощью автоматического регулятора обратного давления 13. После осаждения чистый CO<sub>2</sub> пропускали через порошок в течение 20 минут, чтобы удалить оставшийся растворитель. Параметры проведения осаждения методом SAS: поток CO<sub>2</sub> 80 г/мин, поток раствора 2 мл/мин, температура 40°C диаметр сопла 0,004” или 0,1016 мм. Объем золя, который использовали для каждого эксперимента, составлял 100 мл.

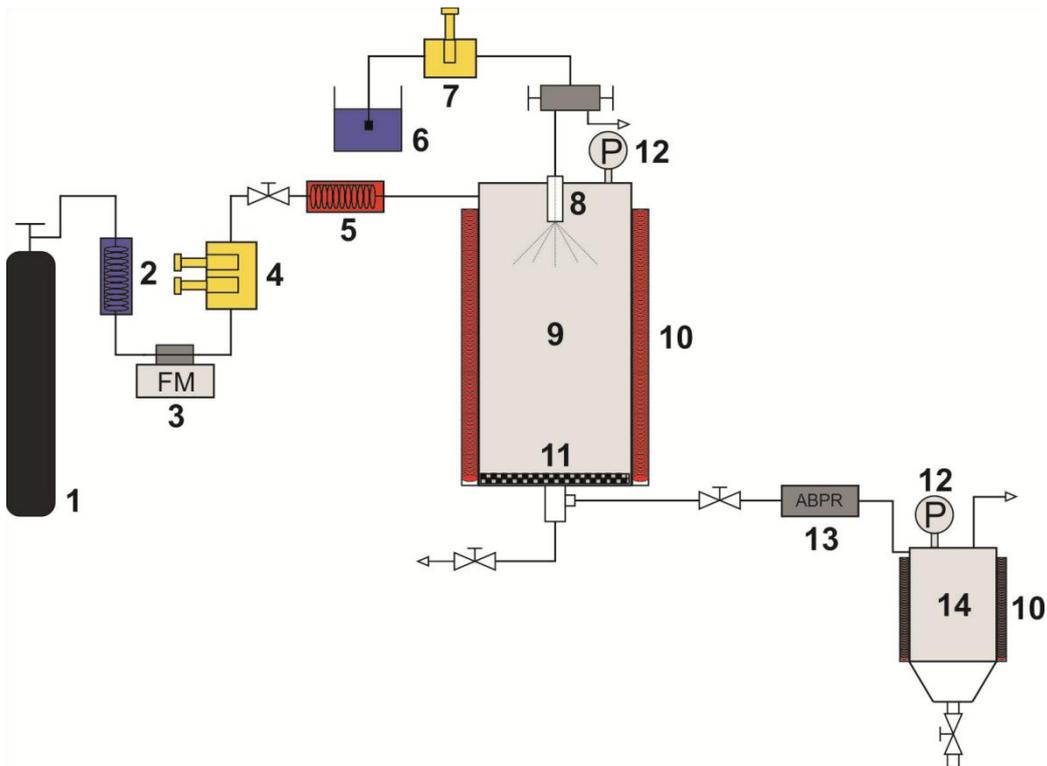


Рисунок 2.1. Схема экспериментальной установки SAS-50: 1 – баллон  $\text{CO}_2$ , 2 – охладитель  $\text{CO}_2$ , 3 – измеритель потока  $\text{CO}_2$ , 4 – насос высокого давления для  $\text{CO}_2$ , 5 – нагреватель для  $\text{CO}_2$ , 6 – раствор предшественников, 7 – насос высокого давления для раствора предшественников, 8 – сопло, 9 – сосуд для осаждения, 10 – нагреватель сосуда для осаждения, 11 – металлический фильтр, 12 – манометр, 13 – автоматический регулятор обратного давления, 14 – сепаратор.

После диспергирования полученные порошки прокаливали при температурах 600, 800, 1000 и 1200 °C на воздухе в течение 3 часов, скорость нагрева составляла 3 °C/мин. Минимальная температура прокаливания, равная 600 °C, выбрана для полного удаления остатков органических прекурсоров, оксидов золь, воды; при этой температуре не наблюдается образование кристаллических фаз оксида алюминия.

### 2.2.2. Приготовление Ni-Cu-содержащих катализаторов со структурой твердого раствора с использованием метода SAS

Синтез Ni-, Cu-содержащих систем, стабилизированных в матрице  $\text{SiO}_2$ , проводили с помощью специализированного комплекса для диспергирования SAS-50 (Waters, USA, см. рис. 2.1). Параметры диспергирования: поток  $\text{CO}_2$  80 г/мин, поток

раствора 2 мл/мин, температура 40°C, сопло 0,004” (0,1016 мм), давление 150 бар. Концентрации  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  составляли соответственно 12,7 мг/мл и 1,3 мг/мл. В качестве растворителя для ацетатов никеля и меди использовали метанол. В раствор добавляли золь  $\text{SiO}_2$  в различных концентрациях для получения образцов с различным весовым содержанием  $\text{SiO}_2$ : 0, 10, 30, 50 и 80%. Полученные образцы обозначали как  $\text{NiCuSi}_x$ , где  $x$  - весовое содержание  $\text{SiO}_2$  в процентах в каталитической системе после восстановления. Полученный после диспергирования SAS порошок прокаливали при температуре 300 °C на воздухе в течение 3 часов, скорость нагрева составляла 3 °C/мин для получения оксидной фазы. Восстановление проводили в токе  $\text{H}_2$  при температуре 400°C в течение часа, скорость нагрева составляла 3 °C/мин. Массовое процентное соотношение металлов Ni и Cu в порошках составляло 88% и 12%, соответственно.

Золь  $\text{SiO}_2$  синтезировали из TEOS по следующей схеме: к 20 мл TEOS при перемешивании магнитной мешалкой приливали 15 мл MeOH, 2,2 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 0,3 мл 0,1N HCl (стадия предгидролиза) и оставляли перемешиваться в течение суток. Для проведения полного гидролиза к полученному предгидролизному раствору приливали дистиллированную  $\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 0,3 мл  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 мл предгидролизного раствора и оставляли перемешиваться на 1 час.

При приготовлении Ni-Cu-содержащих систем также использовали добавки воды как соразтворителя. Различное количество воды добавляли к метанолу, чтобы получить образцы с различной контролируемой концентрацией воды в растворе ацетатов никеля и меди. Синтезированные образцы обозначали как  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_x$ , где  $x$  – объемный процент воды в растворе. Образцы синтезировали с помощью специализированного комплекса для диспергирования SAS-50 (Waters, USA, см. рис. 2.1). Параметры диспергирования: поток  $\text{CO}_2$  80 г/мин, поток раствора 2 мл/мин, температура 40°C, сопло 0,004”(0,1016 мм), давление 150 бар. Концентрации  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  составляли соответственно 12,7 мг/мл и 1,3 мг/мл. Полученный после диспергирования SAS порошок прокаливали при температуре 300 °C на воздухе в течение 3 часов, скорость нагрева составляла 3 °C /мин для получения оксидной фазы. Восстановление проводили в токе  $\text{H}_2$  при температуре 350 °C в течение часа, скорость нагрева составляла 3°C /мин.

### 2.2.3. Приготовление предшественника катализатора Фишера-Тропша

Предшественник катализатора процесса Фишера-Тропша, содержащий 24,6 масс. % Co, синтезирован в лаборатории каталитических превращений оксидов углерода Института катализа им. Г.К. Борескова и предоставлен для проведения исследований. Исследованный образец предшественника катализатора синтеза Фишера-Тропша, содержащий 24,6 масс. % кобальта, получен методом гомогенного нанесения осаждением кобальта из водного азотнокислого раствора на  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  при разложении мочевины (deposition by precipitation with urea, DPU). Синтез проводили при 90 °C в течение 23 часов, при постоянном объеме суспензии. Начальный pH суспензии при приготовлении всех образцов составлял 6,5-6,6. По завершении синтеза осадок отделяли от маточного раствора, pH которого во всех опытах был близок к 6,6-6,7, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили под ИК-лампой при  $T = 45$  °C в течение 12 часов. Подробное описание метода синтеза можно найти в работе [146]. Полученный образец прокаливали при температуре 250 °C на воздухе в течение 1 часа, скорость нагрева составляла 3 °C/мин.

### 2.3. Физико-химические методы исследования

Порошковые дифракционные картины получены с использованием прибора Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) и  $\text{CuK}\alpha$  - излучения ( $\lambda = 1,5418$  Å). Для регистрации сигнала использовали одномерный детектор LynxEye. Измерения проводили сканированием в интервале углов 10-85° с шагом 0,05° по  $2\theta$  и временем накопления в точке – 3 с. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) D определяли по уширению дифракционных пиков с использованием уравнения Шеррера. При этом учитывали инструментальное уширение дифракционных линий, которое фиксировали по дифракционной картине от международного стандарта -  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (SRM 1976). Погрешность определения размера ОКР составляла 5-10%. Фазовый анализ проводили с использованием базы данных ICDD PDF (Powder Diffraction File database PDF-2, International Centre for Diffraction Data, USA, 2009). Уточнение методом Ритвельда проводили с использованием программного пакета TOPAS (TOPAS 2009 Bruker AXS, 4.2 edn, 1999).

*In situ* РФА исследование восстановления образцов в атмосфере  $H_2$  проводили на станции “Аномальное рассеяние” Сибирского центра синхротронного и терагерцевого излучения (СЦСТИ, Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск). Длина волны  $\lambda=1.7217 \text{ \AA}$  задавалась поворотом двойного кристалла монохроматора Si(111) и контролировалась по дифракционной картине эталона  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (NIST SRM 676). Поток  $H_2$  составлял 60 мл/мин, скорость нагрева  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ , интервал съемки  $35\text{-}65^\circ$ .

Для получения микроснимков образцов на различных этапах синтеза использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6460 LV (Jeol, Japan), предназначенный для исследования морфологии твердых образцов при увеличении от  $8\times$  до  $300\,000\times$ . Образец крепили на предметном столике, который мог перемещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях при допустимом наклоне образца до  $90^\circ$  к электронно-оптической оси и вращении вокруг оси от  $0$  до  $360^\circ$ .

Исследование структуры и микроструктуры образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) – с помощью электронного микроскопа JEM 2010 (Jeol, Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.14 нм (по решетке). Метод построения карты элементного состава STEM HAADF применяли совместно с методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Перед исследованием образцы суспендированы в этаноле и помещены на медную сетку, покрытую углеродной сеткой.

Анализ удельной поверхности –  $S_{\text{ВЕТ}}$  проводили путем анализа изотерм адсорбции аргона по методу БЭТ (SORBI № 4.1, «МЕТА», Россия). Образцы предварительно прокаливали при  $T=250^\circ\text{C}$ .

Текстуальные характеристики образцов определяли с помощью низкотемпературных изотерм адсорбции азота, используя установку ASAP-2400 (Micromeritics, США). Удельную площадь поверхности рассчитывали методом БЭТ.

Поверхность восстановленного Ni –  $A_{\text{CO}}$  определяли методом хемосорбции CO в режиме импульсного титрования на хемосорбционном анализаторе (Хемосорб, «Современное лабораторное оборудование», Россия). Образец предварительно восстанавливали в токе водорода при  $T=400^\circ\text{C}$ .

Предполагая сферическую форму кристаллитов, удельную поверхность металлической фазы ( $A_{\text{РФА}}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ) оценивали по следующему уравнению:

$$A_{\text{РФА}} = \frac{6 \cdot 10^3 \cdot x}{\rho \cdot D_{\text{РФА}}},$$

где  $D_{\text{РФА}}$  - средний размер области когерентного рассеяния (нм),  $\rho$  - пикнометрическая плотность металлической фазы Ni ( $\rho = 8,911 \text{ г / см}^3$ ), а  $x$  - массовая доля (%) Ni, Cu металлов.

Реальная частица часто является агломератом, состоящим из первичных кристаллических доменов. Для оценки степени агломерации коэффициент агломерации ( $\xi$ ) рассчитывался на основе соотношения размеров или площадей поверхности, полученных из данных СО  $A_{\text{СО}}$  и РФА:

$$\xi = 1 - \frac{A_{\text{СО}}}{A_{\text{РФА}}} = 1 - \frac{D_{\text{РФА}}}{D_{\text{СО}}}.$$

Кислотные свойства образцов охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии с использованием адсорбции монооксида углерода. Образцы порошка предварительно прессовали в пластины  $1 \times 2 \text{ см}^2$  и  $\sim 10\text{-}20$  мг. Гранулы активировали в специальной ИК-ячейке при 773 К в течение 1 ч в вакууме с остаточным давлением  $10^{-4}$  Торр. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu FTIR-8300 в спектральном диапазоне  $400\text{-}6000 \text{ см}^{-1}$  с использованием 200 сканирований с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ . Адсорбцию СО проводили при 77 К и давлении СО от 0,1 до 10 Торр. Спектры в шкале поглощения нормировали на оптическую толщину ( $\text{г/см}^2$ ) гранул. Соответствующие ИК-полосы разлагали на отдельные компоненты гауссовой формы. Концентрации различных кислотных центров определяли по интегральным интенсивностям характеристических полос поглощения с использованием интегральных коэффициентов поглощения: 0,9 см/мкмоль для полосы при  $2180\text{-}2190 \text{ см}^{-1}$ , 1,0 см/мкмоль для полосы при  $2200\text{-}2212 \text{ см}^{-1}$ . Интегральный коэффициент поглощения для оценки концентрации поверхностных групп ОН составлял 3 см/мкмоль.

Силу кислотных центров Бренстеда (БКЦ) характеризовали значением сродства к протону (СП):  $\text{СП} = 1390 - 0,00226^{-1} \lg (\Delta\nu_{\text{ОН}} / \Delta\nu_{\text{SiOH}})$ , где  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  - величина сдвига частоты колебания ОН-групп при поглощении СО, 1390 кДж/моль соответствует СП поверхностных групп ОН Aerosil, а  $\Delta\nu_{\text{SiOH}} = 90 \text{ см}^{-1}$  является сдвигом частоты колебаний поверхностных ОН-групп Aerosil. Силу кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) характеризовали теплотой адсорбции СО:  $Q_{\text{СО}} = 10,5 + 0,5 (\nu_{\text{СО}} - 2143 \text{ см}^{-1})$ , где  $\nu_{\text{СО}}$  - частота колебаний адсорбированных молекул СО,  $2143 \text{ см}^{-1}$  - частота колебаний СО в газовой фазе.

При исследовании процесса восстановления в среде водорода методом ферромагнитного резонанса (ФМР) образец 1 (рис. 2.2) помещали в проточный кварцевый реактор 2 (рис. 2.2), через который пропускали поток водорода 0,6 л/ч. Для регистрации спектров ФМР использовали радиоспектрометр Bruker ELEXSYS 500 с частотой СВЧ излучения 9,44 ГГц (X-диапазон). Нагрев реактора проводили непосредственно в центре цилиндрического высокотемпературного резонатора типа  $TE_{011}$  с магнитной компонентой СВЧ поля, перпендикулярной направлению внешнего магнитного поля, позволяющего работать при температурах вплоть до 1000 °С (см. рис. 2.2); контроль температуры образца осуществляли с помощью W-Re термопары, введенной непосредственно в объем образца. Скорость нагрева образца составляла 40 °С/мин, и регистрация спектра проводилась непосредственно сразу после выхода на заданную температуру. Время регистрации спектра составляло около 2 мин.

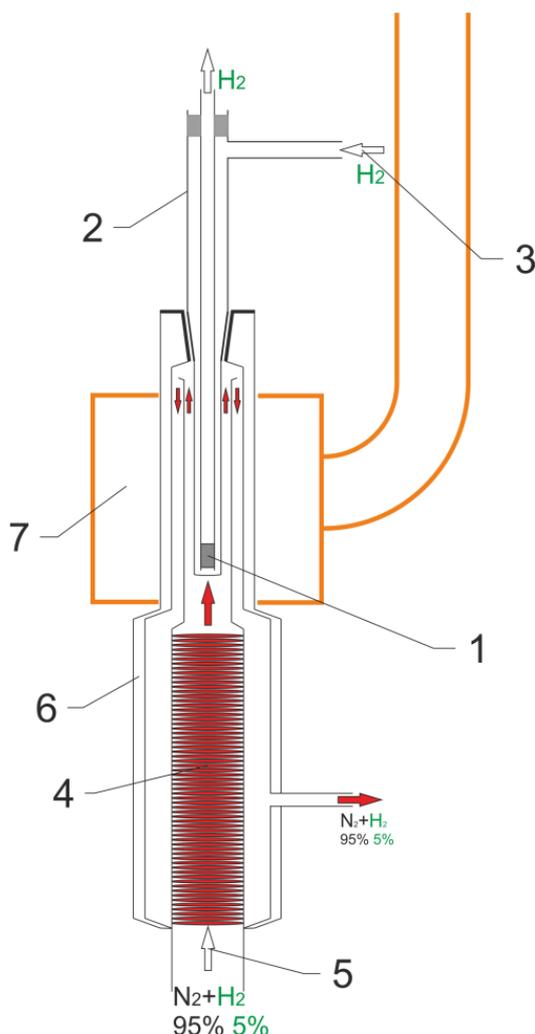


Рисунок. 2.2. Схема экспериментальной ячейки по изучению процесса восстановления предшественников катализаторов методом ФМР *in situ*: 1 – образец, 2 – кварцевый реактор с дополнительным боковым входом, 3 – поток водорода, 4 – нагревательный элемент высокотемпературной ячейки спектрометра, 5 – поток смеси газов  $N_2+H_2$  для нагрева ампулы, 6 – дьюаровская трубка высокотемпературной ячейки спектрометра, 7 – высокотемпературный резонатор ER4114HT.

При восстановлении в среде сверхкритического изопропанола образцы катализаторов помещали в кварцевый капилляр с наружным диаметром 1,2 мм и внутренним – 0,6 мм. После удаления кислорода путем многократного повторения процедуры замораживание – вакуумирование, капилляры запаивали в вакуумированном состоянии (остаточное давление  $\sim 10^{-4}$  мбар) при замороженной в жидком азоте части капилляра, содержащей раствор. Нагрев запаянного капилляра с образцом проводили в трубчатой печи при  $T_{\text{восст}}=245$  °С. Время нагрева капилляра до критической

температуры, которое определяли визуально по исчезновению мениска, составляло ~10-15 сек. Запаянные в изопропанол образцы помещали в центр прямоугольного резонатора типа  $TE_{102}$  с магнитной компонентой СВЧ поля, перпендикулярной направлению внешнего магнитного поля.

### **Глава 3. Al- и Al-Si-содержащие оксидные системы, полученные методом SAS**

Оксид алюминия и алюмосиликаты представляют собой важные типы функциональных материалов, которые благодаря своим свойствам представляют интерес для многих приложений химической промышленности. Одной из особенностей этих материалов является многообразие поверхностных групп и кислотных центров [147], позволяющее использовать эти материалы как носители [148], гетерогенные кислотно-основные катализаторы [149], мембраны [150] и т.п.

Существует множество хорошо известных методов получения алюмосиликатов с определенными характеристиками: соосаждение гидроксидов [151], золь-гель метод [152], быстрая термическая активация [153], гидротермальный синтез [36]. Активно развиваются методы приготовления аэрогелей на основе алюмосиликатов, в которых полученные гели проходят стадию сушки в сверхкритических условиях [154].

Как отмечено выше, одним из перспективных методов синтеза функциональных оксидных материалов является метод осаждения в среде сверхкритического антирастворителя, в частности  $\text{CO}_2$  (метод SAS), который путем варьирования параметров осаждения позволяет получать частицы с различным строением и морфологией. Несмотря на широкий круг материалов, которые получены с использованием данного метода (фармацевтические препараты [155], полимеры [107], красители [123], полимерные покрытия [115], взрывчатые вещества [156] и др.), следует отметить, что в открытой литературе отсутствуют данные о применении метода осаждения в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  как антирастворителя для получения алюмосиликатных систем.

В данном разделе впервые описаны развитые нами подходы к синтезу методом SAS алюмосиликатных систем различного состава, которые могут быть использованы как носители для различных каталитических систем, так и непосредственно как гетерогенные катализаторы.

#### **3.1. Морфология, текстурные и кислотные характеристики Al- и Al-Si-содержащих оксидных систем, полученных методом SAS**

Морфология образцов алюмосиликатов, полученных после осаждения методом SAS, исследована методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 3.1 представлены микрофотографии сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ) образцов алюминий-содержащих систем, полученных диспергированием соответствующих золь методом SAS. Образцы обозначены  $Al_xSi_y$ , где  $x$  и  $y$  – мольное содержания элементов в образцах. Все образцы представляют собой сросшиеся агломераты, которые образуют разветвленную структуру. Подобная морфология типична для материалов, приготовленных методом SAS при проведении процесса в однофазной сверхкритической области [116,157]. Данные о термодинамическом равновесии в системе  $CO_2$ -i-PrOH при температуре 40 °C приведены на рисунке 3.2 и получены с помощью решения уравнения Пенга-Робинсона для двухкомпонентной системы (см. приложение 1). Из данных видно, что при давлении свыше 8 МПа система находится в однофазном и сверхкритическом состоянии (выше синей кривой, описывающей равновесие между жидким состоянием и двухфазным состоянием жидкость-газ). На фотографиях СЭМ видно, что при увеличении содержания алюминия до 90 мольных % в составе синтезированных алюмосиликатных систем происходит уменьшение размеров агрегатов. В образце, содержащем чистый оксид алюминия ( $Al_10Si_0$ ), наблюдается небольшое увеличение размеров агломератов в сравнении с размерами в образцах  $Al_9Si_1$  и  $Al_7Si_3$  (рис. 3.1 (e)).

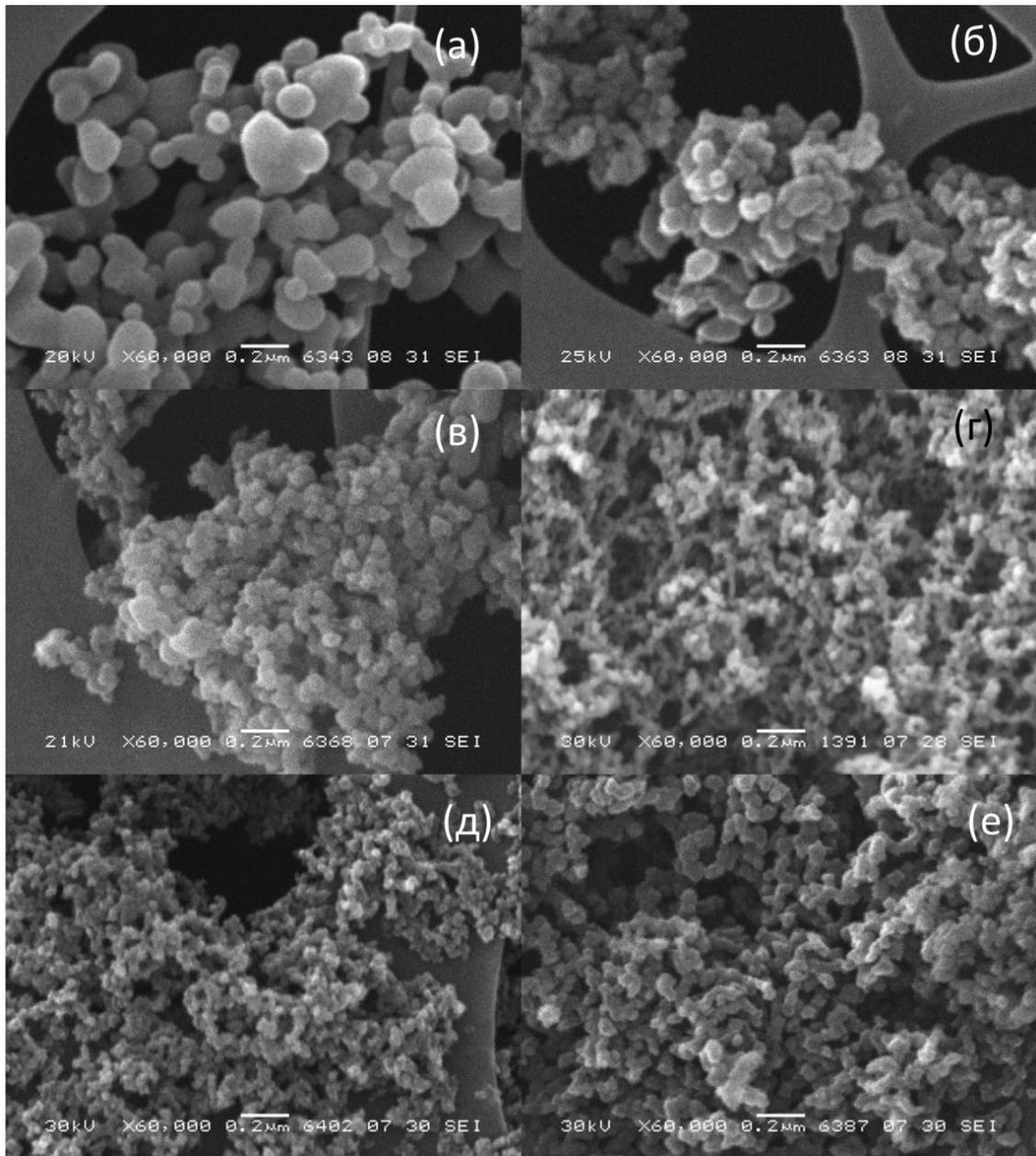


Рисунок 3.1. Микрофотографии СЭМ образцов алюмосиликатов, синтезированных методом SAS: а) –  $\text{Al}_1\text{Si}_9$ ; б) –  $\text{Al}_3\text{Si}_7$ ; в) –  $\text{Al}_5\text{Si}_5$ ; г) –  $\text{Al}_7\text{Si}_3$ ; д) –  $\text{Al}_9\text{Si}_1$ ; е) –  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$ .

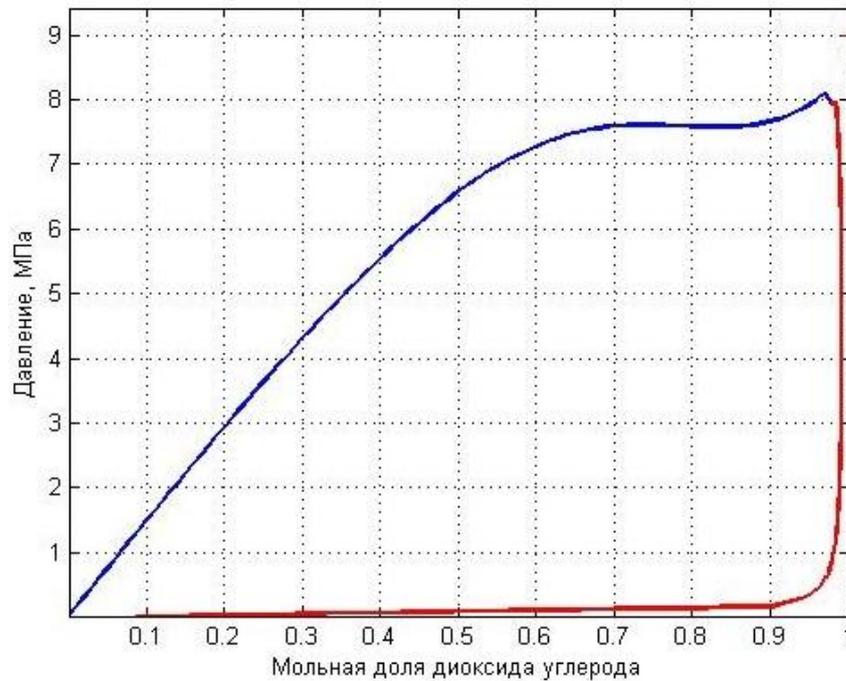


Рисунок 3.2. Диаграмма равновесного давления и фазового состава для системы  $\text{CO}_2$ -i-PrOH при температуре 40 °С, полученная решением уравнения Пенга-Робинсона для двухкомпонентной системы (см. приложение 1).

В таблице 3.1 представлены основные текстурные характеристики порошков алюмосиликатов, полученных методом SAS, после прокалики при 600 °С в течение 3 часов. Видно, что с ростом концентрации алюминия наблюдается рост удельной площади поверхности образцов. Максимальную удельную площадь поверхности, равную 324 м<sup>2</sup>/г, имеет образец без добавок кремния, тогда как образец Al1Si9, содержащий 10 атом. % алюминия, имеет самую низкую удельную поверхность, равную 24 м<sup>2</sup>/г. Объем пор варьируется в образцах от 0.046 до 0.87 см<sup>3</sup>/г, при этом средний диаметр пор уменьшается с понижением концентрации кремния. Исключение составляет только образец Al1Si9, который в целом обладает невысокими значениями текстурных характеристик относительно других синтезированных образцов алюмосиликатов.

На рисунке 3.3 представлены изотермы адсорбции азота и соответствующее распределение пор по размерам для образцов алюмосиликатов после их прокалики при 600 °С. Согласно классификации IUPAC все полученные изотермы относятся к IV типу, характерному для мезопористых материалов. Петли гистерезиса для образцов Al3Si7, Al5Si5, Al7Si3 и Al9Si1 по форме можно отнести к H1 типу, характерному для

широкопористых материалов. Образец Al1Si9 имеет низкую поверхность, что затрудняет определение типа петли гистерезиса. Петля гистерезиса образца Al10Si0 имеет две области по форме близкие к H1 и H4 типу, что указывает на присутствие в образцах двух типов пор, разных по форме. Распределение пор по размерам для образцов Al7Si3 и Al9Si1 достаточно широкое и имеет два пика в областях 3–5 нм и 9 нм для образца Al7Si3 и 3–5 нм и 25 нм – для образца Al9Si1. Для образца Al10Si0 распределение пор по размерам более узкое в сравнении с образцами Al7Si3 и Al9Si1 и имеет максимум в районе 3–5 нм.

Образцы Al1Si9, Al3Si7 и Al5Si5 имеют удельную площадь поверхности ниже, чем образцы с большим содержанием алюминия. Именно образцы с высоким содержанием алюминия (более 50 %) вследствие своей высокой удельной площади поверхности привлекли наше внимание и были исследованы в дальнейшем.

Таблица 3.1. Текстульные характеристики образцов алюмосиликатов после прокали 600 °С:  $S_{\text{ВЕТ}}$  – удельная площадь поверхности,  $V$  – объем пор,  $d$  – средний диаметр пор.

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

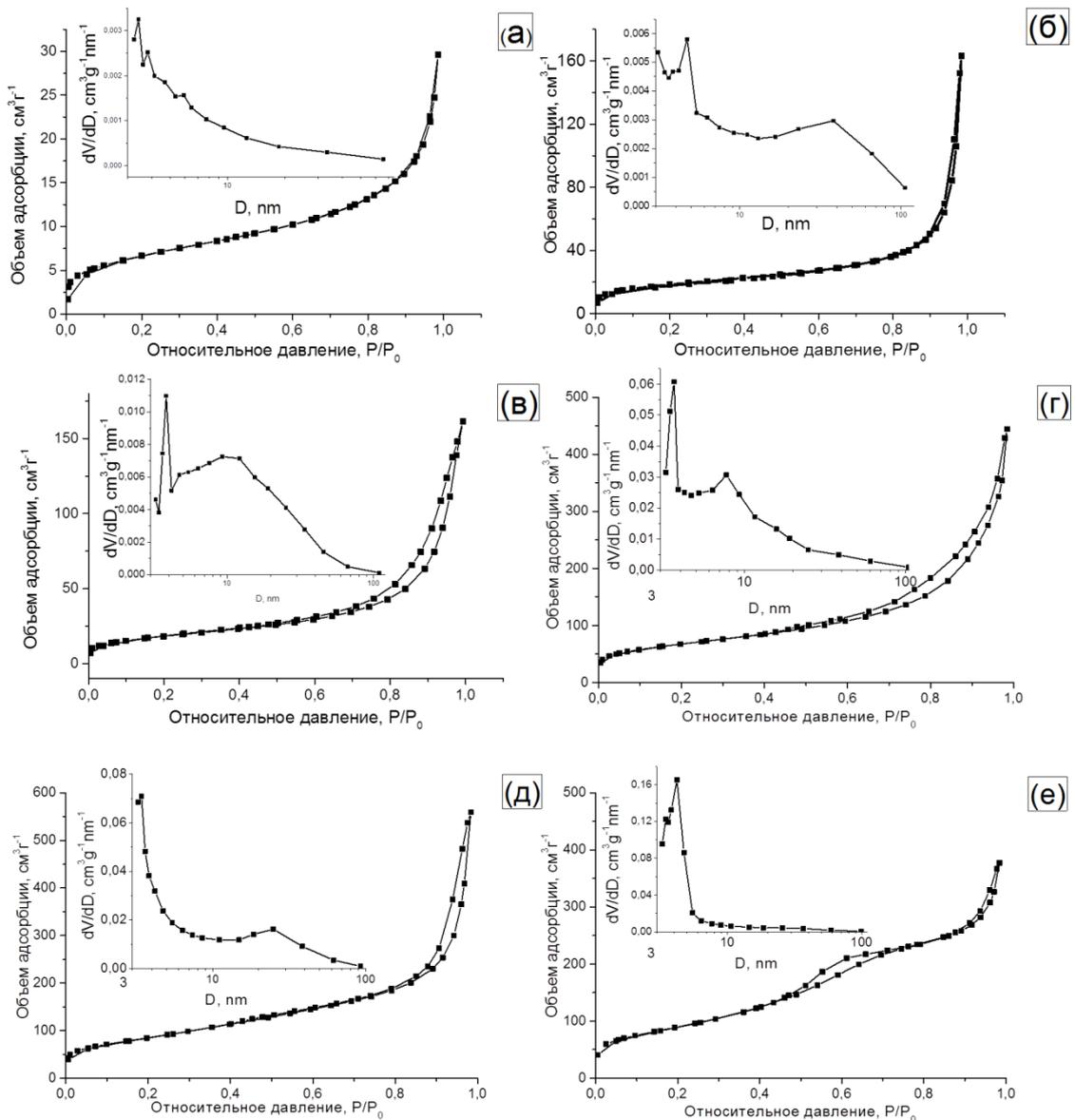


Рисунок 3.3. Кривые изотерм адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам образцов алюмосиликатов, полученных методом SAS и прокаленных при 600 °С: а) – Al1Si9; б) – Al3Si7; в) – Al5Si5; г) – Al7Si3; д) – Al9Si1; е) – Al10Si0.

На рисунке 3.4 представлены микрофотографии ПЭМ образцов Al7Si3, Al9Si1, Al10Si0, прокаленных при 600 °С. Все образцы представляют собой аморфные порошки, состоящие из полусферических частиц, сросшихся случайным образом в агрегаты и образующие губчатую структуру.

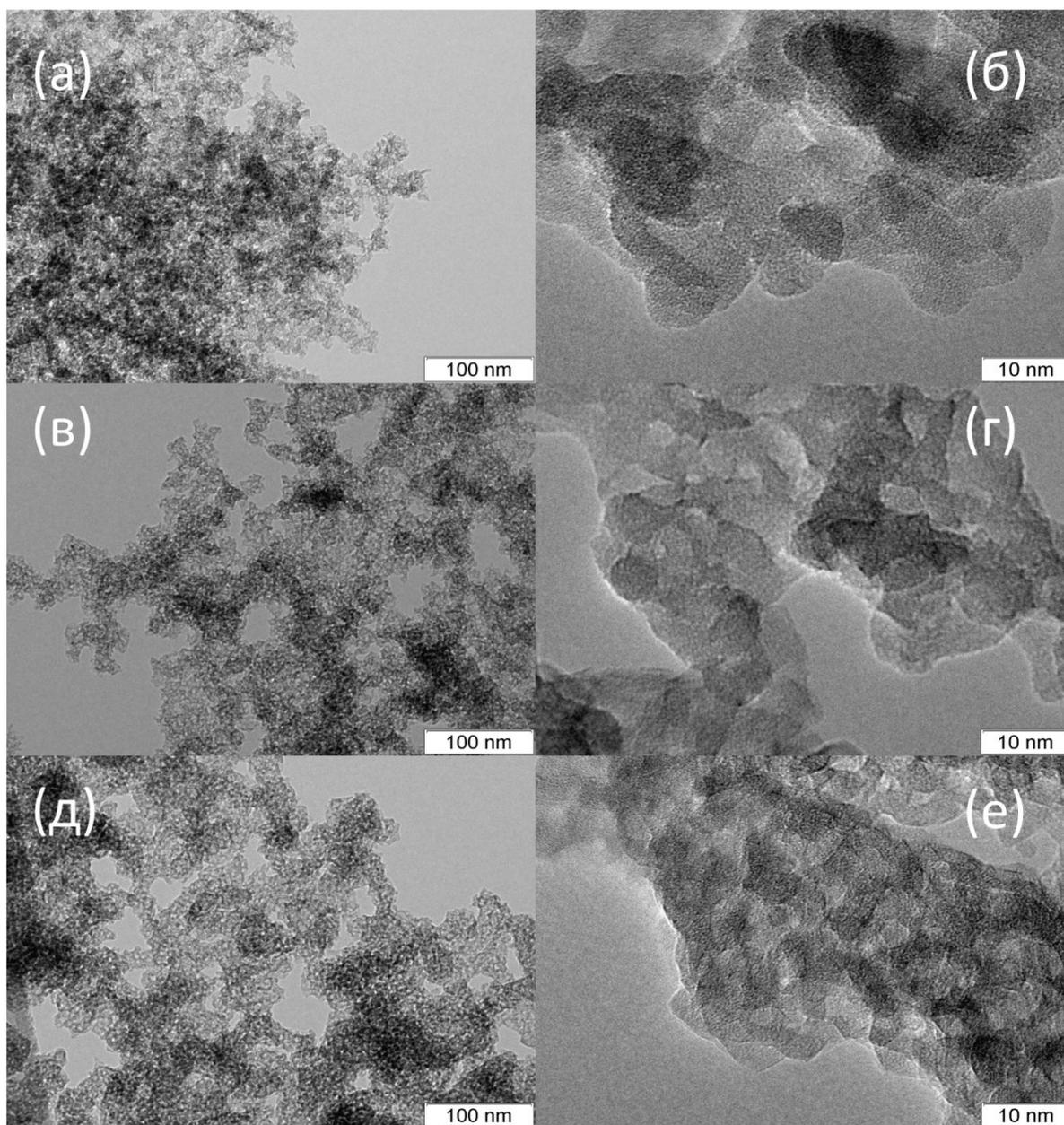


Рисунок 3.4. Микрофотографии ПЭМ образцов после прокалики при 600 °С: а), б) –  $\text{Al}_7\text{Si}_3$ ; в), г) –  $\text{Al}_9\text{Si}_1$ ; д), е) –  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$ .

В ИК-спектре полученного оксида алюминия (образец  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$ , рис. 3.5 (а)) в области валентных колебаний гидроксильных групп наблюдается несколько полос поглощения ( $3690$ ,  $3740$  и  $3785 \text{ см}^{-1}$ ), характерных для изолированных ОН-групп в оксиде  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [147,158]. Полоса поглощения при  $3785 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям терминальных ОН-групп, расположенных на атомах алюминия в тетраэдрической координации, в то время как полосы поглощения при  $3740$  и  $3690 \text{ см}^{-1}$  относятся к

мостиковым ОН-группам (Al–ОН–Al) [158]. Широкая полоса при 3200–3600  $\text{см}^{-1}$  характеризует водородно-связанные (hydrogen-bonded) ОН-группы. При введении 10 мольных % кремния (образец Al9Si1) интенсивность полосы поглощения при 3785  $\text{см}^{-1}$  уменьшается, а для образца Al7Si3 данная полоса в спектре не наблюдается вообще. Интенсивность полосы при 3695  $\text{см}^{-1}$  для образца Al9Si1 также ниже, чем интенсивность этой полосы для образца Al10Si0, однако количественное определение интенсивности осложняется ее наложением на широкую полосу поглощения, соответствующую водородно-связанным ОН-группам. Для образцов, содержащих кремний, интенсивность полосы поглощения при 3743–3750  $\text{см}^{-1}$  заметно увеличивается по сравнению с образцом, содержащим только алюминий, что обусловлено появлением ОН-групп другого типа. Известно, что в ИК-спектрах оксидов алюминия, содержащих небольшое количество оксида кремния, полоса поглощения в районе 3740  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к терминальным и мостиковым ОН-группам [159,160]. В нашем случае полосу поглощения при 3743–3750  $\text{см}^{-1}$ , которая наблюдается в ИК-спектрах образцов Al9Si1 и Al7Si3, невозможно разделить на составляющие её полосы поглощения ОН-групп разного типа ввиду значительного их перекрывания. Однако, наличие в спектрах ОН-групп нового типа можно обнаружить вследствие сдвига полос поглощения этих гидроксильных групп при адсорбции СО (рис. 3.5 (б)). Рассчитанные концентрации ОН-групп в исследованных образцах приведены в Таблице 3.2.

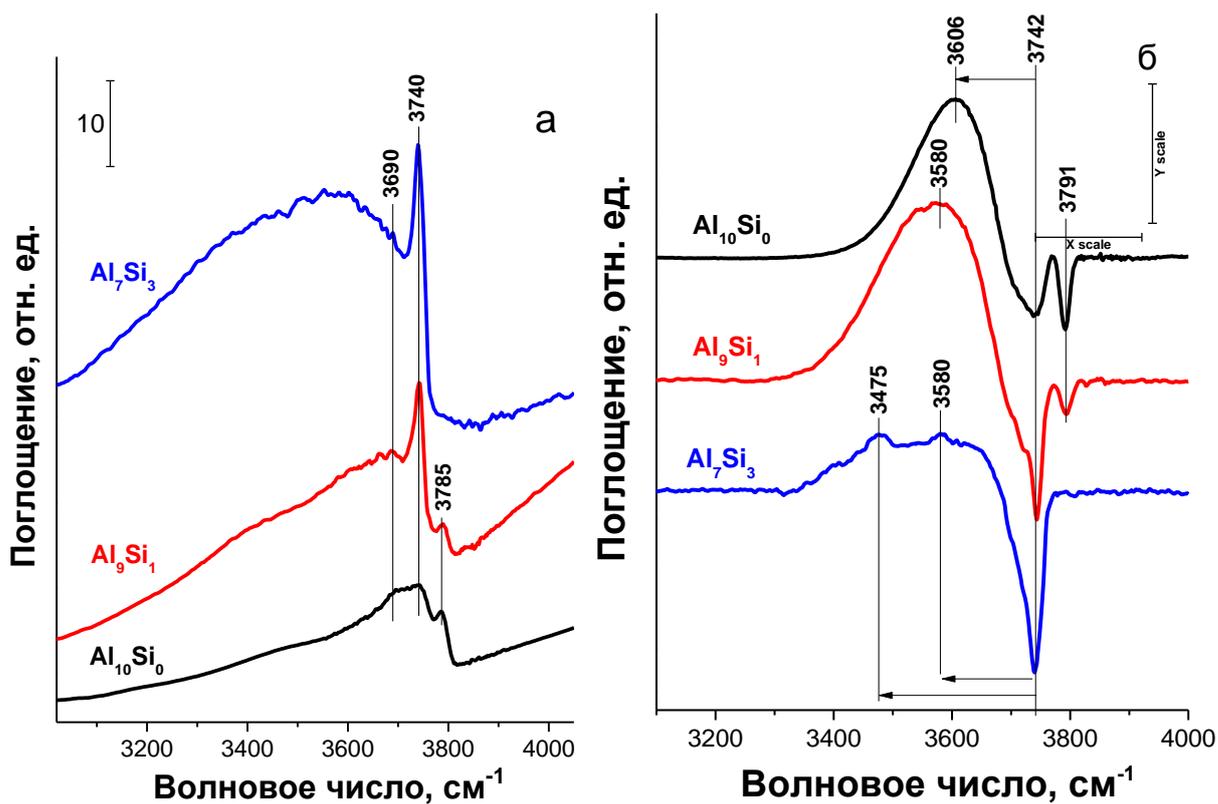


Рисунок 3.5. ИК-спектры образцов алюмосиликатов в области валентных колебаний гидроксильных групп ( $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ): а) до адсорбции  $\text{CO}$ , б) разностный спектр после адсорбции  $\text{CO}$ .

На рисунке 3.5 (б) приведены полосы поглощения гидроксильных групп исследованных образцов после адсорбции  $\text{CO}$ . Видно, что в результате адсорбции полосы поглощения при  $3743\text{--}3750$  и  $3785\text{ см}^{-1}$ , характеризующие разные  $\text{OH}$ -группы, исчезают, и при этом образуются широкие полосы поглощения при  $3606$ ,  $3580$  и  $3475\text{ см}^{-1}$ , соответствующие водородно-связанным комплексам  $\text{OH}$ -групп с молекулами  $\text{CO}$ . При повышении содержания кремния в образце величина сдвигов полос поглощения при  $3743\text{--}3750\text{ см}^{-1}$  возрастает. Кроме того, для образца  $\text{Al}_7\text{Si}_3$  заметно наличие разных типов связывания  $\text{OH}$ -групп с  $\text{CO}$ . Структура  $\text{OH}$ -групп с наибольшим сдвигом полосы поглощения ( $\Delta\nu_{\text{OH}} = 267\text{ см}^{-1}$ ) может быть представлена мостиковыми  $\text{Si}\text{--OH}\text{--Al}$  группами, аналогичными мостиковым гидроксильным группам цеолитов [161]. Сила наиболее кислых центров в шкале сродства к протону приведена в Таблице 3.2.

Таблица 3.2. Концентрация бренстедовских кислотных центров (БКЦ) и их сила – сродство к протону (СП), концентрация льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) в исследованных образцах.

Образец	$\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$		СП, кДж/моль	$\nu_{CO}, \text{см}^{-1}$			ΣЛКЦ, мкмоль/ г
	3743– 3750	3785		2180	2190	2200– 2212*	
	Концентрация БКЦ, мкмоль/г			Концентрация ЛКЦ*, мкмоль/г			
Al10Si0	110±10	52±5	1305±10	142±10	158±10	26±2	326±30
Al9Si1	142±10	24±3	1277±10	80±10	164±10	22±2	267±20
Al7Si3	261±20	–	1277±10 (полоса 3580 $\text{см}^{-1}$ ) 1180±10 (полоса 3475 $\text{см}^{-1}$ )	–	124±15	14±2	138±10

\*Концентрация (ЛКЦ), характеризующихся полосами поглощения при 2200–2212  $\text{см}^{-1}$ , определена из спектров адсорбции СО при давлении 0.1 Торр. Концентрация остальных ЛКЦ определена из спектров адсорбции СО при давлении 10 Торр.

На рисунке 3.6 приведены ИК-спектры алюмосиликатов с адсорбированным на них СО в диапазоне 2000–2300  $\text{см}^{-1}$ . Адсорбция проведена при 77 К и давлении СО, равном 0.1, 0.4, 0.9 и 10 Торр. Видно, что в диапазоне спектра, характерном для колебаний молекулы СО, наблюдается несколько полос поглощения. Полоса при 2155–2159  $\text{см}^{-1}$  относится к СО, адсорбированному на ОН-группах алюмосиликатов, а уширенные полосы поглощения в области 2180–2212  $\text{см}^{-1}$  характеризуют адсорбцию СО на льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) [158]. При разложении спектров на компоненты можно вычленить полосы при 2180, 2190 и 2200–2212  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся, по-видимому, к структурному типу  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрической координации с отсутствующим шестым атомом кислорода. Различия между центрами обусловлены

различиями во второй координационной сфере алюминия [162]. Концентрации различных ЛКЦ, рассчитанные с учетом коэффициентов интегрального поглощения, приведены в Таблице 3.2. В данном случае наиболее сильными являются центры, характеризующиеся полосами поглощения при 2200–2212  $\text{см}^{-1}$  ( $Q_{\text{CO}}$  составляет 39–45 кДж/моль). Подобно  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , образец  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$  и все полученные в работе кремний-содержащие образцы не содержат сильных ЛКЦ, для которых характерны полосы поглощения CO в области 2225–2240  $\text{см}^{-1}$  [158,162].

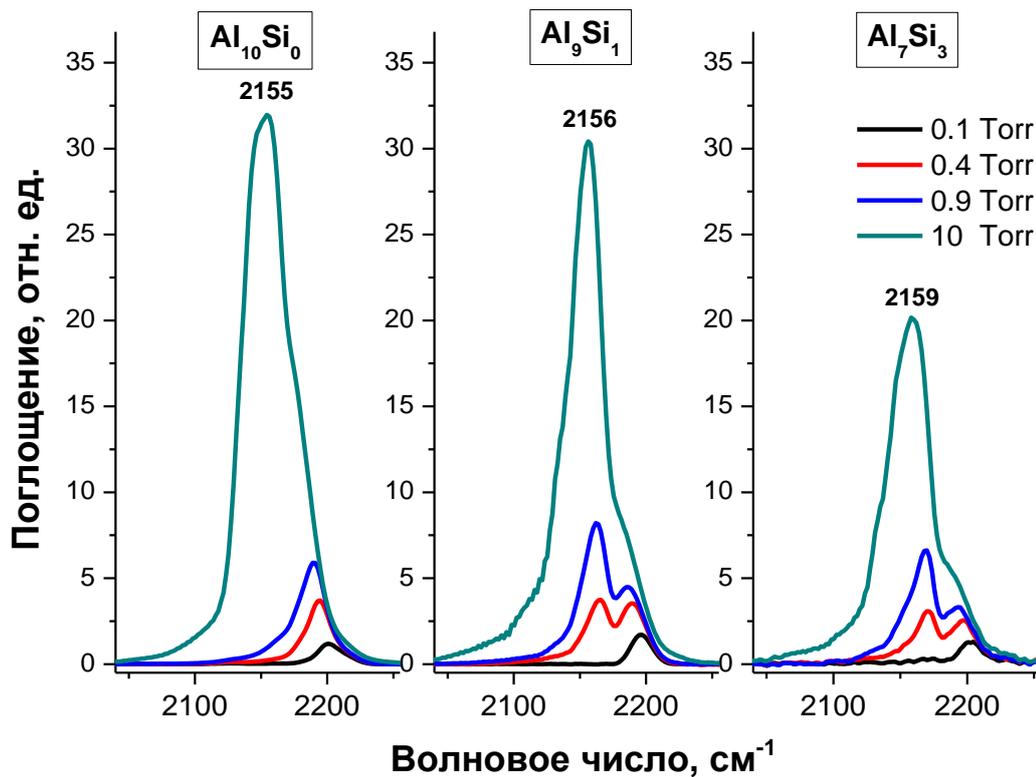


Рисунок 3.6. Разностные ИК-спектры алюмосиликатов (2000–2300  $\text{см}^{-1}$ ) с адсорбированным на них CO при 77 К и давлении 0.1, 0.4, 0.9 и 10 Торр.

По морфологии, текстурным и кислотным свойствам оксид алюминия и алюмосиликаты, полученные нами методом SAS, наиболее близки к описанному в литературе мезопористому оксиду алюминия [163]. Такой оксид алюминия синтезируют с помощью золь–гель метода в присутствии различных темплатов [164]. Известно, что мезопористый оксид алюминия, полученный золь-гель методом, находится в рентгеноаморфном состоянии, обладает высокой удельной площадью поверхности и узким распределением мезопор по размерам [163].

### **3.2. Высокотемпературные превращения Al- и Al-Si-содержащих оксидных систем, полученных методом SAS**

Полученные образцы алюмосиликатов ожидаемо претерпевают фазовые превращения при их термической обработке в диапазоне температур до 1200 °С, которые, как оказалось, существенно отличаются от соответствующих характеристик алюмосиликатов, получаемых традиционными методами (соосаждение гидроксидов, золь-гель метод и др.) своей термической устойчивостью к переходу в термодинамически стабильную фазу  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - корунда. Фазовый состав и размеры области когерентного рассеяния (ОКР) образцов алюмосиликатов после их прокаливания при различных температурах согласно данным РФА представлены в таблице 3.3.

Все алюмосиликаты, полученные методом осаждения в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> как антирастворителя, являются рентгеноаморфными и остаются такими при прокаливании до 600 °С (время прокаливания составляло 3 часа). Чётко идентифицируемые фазы оксидов появляются лишь с увеличением температуры прокаливания образца.

Таблица 3.3. Фазовый состав алюмосиликатов после прокаливания при разных температурах (согласно данным РФА).

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

Рентгенограммы образца Al10Si0 после прокаливания при температурах 600, 800, 1000, 1200 °С представлены на рисунке 3.7. После прокаливания при 800 °С на дифрактограмме наблюдаются рефлексы высокодисперсной фазы γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. рис. 3.7 (б)). Начало образования фазы δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зафиксировано после термообработки при

1000 °С (см. рис. 3.7 (в)). Прокаливание при  $T=1200$  °С приводит к полному переходу в крупнокристаллическую стабильную фазу корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS PDF№ 46-1212) (см. рис. 3.7 (г)). Обычно фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  образуется из фазы бемита ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) при температурах 300-500 °С, фаза  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  образуется из фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 750-850 °С и, соответственно, фаза  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  превращается в фазу  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 900-1000 °С и далее в фазу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 1000-1100°С [151]. При прокаливании при 600 °С рентгеноаморфного мезопористого оксида алюминия образуется фаза  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которая сохраняется при температурах до 1000 °С [163]. В аэрогелях на основе оксида алюминия фазовые переходы: аморфный оксид алюминия  $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходят при температурах 800 и 1100 °С соответственно [165,166]. Исходя из приведенных данных, температуры фазовых переходов образцов оксида алюминия, полученных в данной работе, значительно выше соответствующих значений для образцов, приготовленных традиционным методом осаждения.

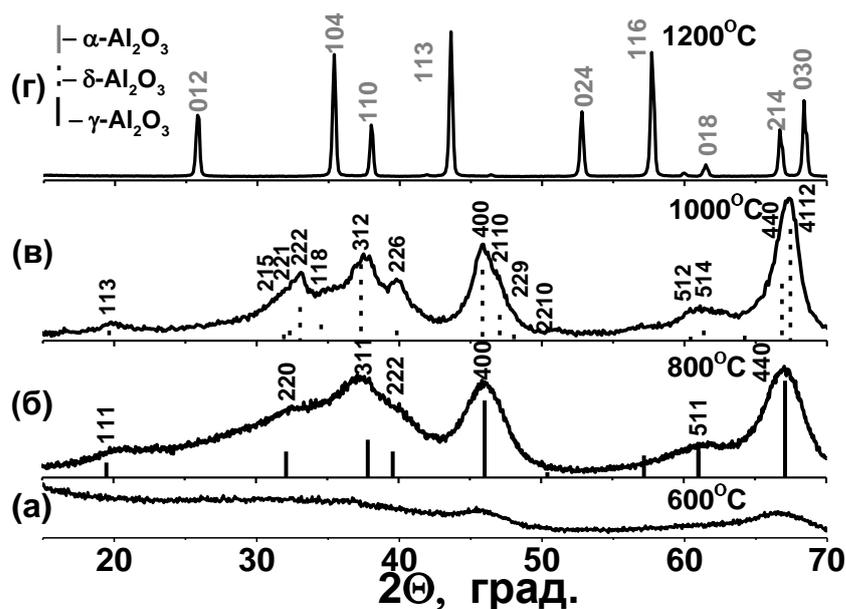


Рисунок 3.7. РФА дифрактограммы образца  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$  после прокаливания при разных температурах: а) – 600 °С; б) – 800 °С; в) – 1000 °С; г) – 1200 °С.

Добавка 10 мольных % кремния приводит к увеличению температуры соответствующих фазовых переходов оксида алюминия. При температурах прокаливания до 800 °С в образце  $\text{Al}_9\text{Si}_1$  окристаллизованные фазы не обнаруживаются (см. рис. 3.8 (а) и 3.8 (б)). Высокодисперсная фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  формируется только после прокаливания при 1000 °С (см. рис. 3.8 (в)). Температурная обработка при 1200 °С сопровождается структурными перестройками с образованием фазы  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На

дифракционной картине (см. рис. 3.8 (г)) хорошо детектируется характерное расщепление дифракционных пиков. Однако дисперсность фазы оксида алюминия не обнаруживает существенных изменений.

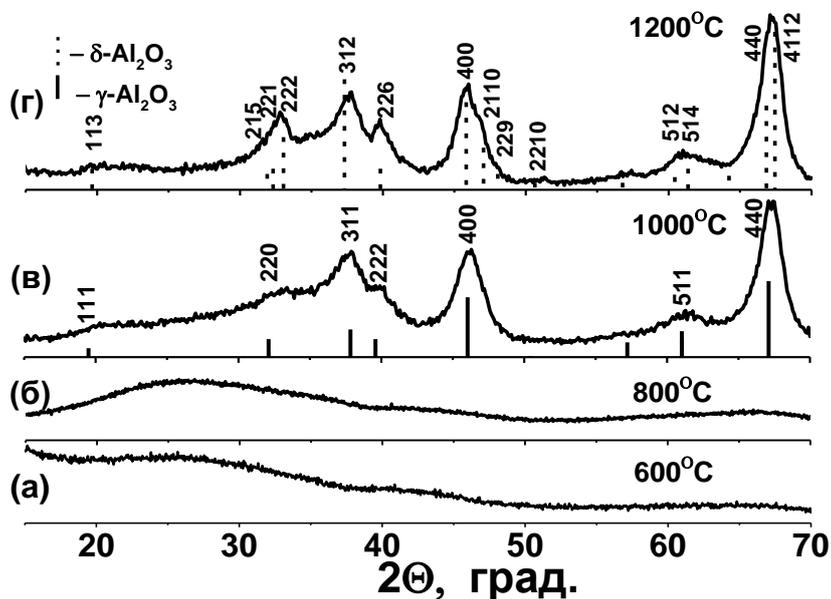


Рисунок 3.8. РФА дифрактограммы образца Al<sub>9</sub>Si<sub>1</sub> после прокаливания при разных температурах: а) – 600 °С; б) – 800 °С; в) – 1000 °С; г) – 1200 °С

Температурное поведение образца Al<sub>7</sub>Si<sub>3</sub> в температурном диапазоне до 1000 °С во многом похоже на соответствующее поведение образца Al<sub>9</sub>Si<sub>1</sub>. Образец Al<sub>7</sub>Si<sub>3</sub> сохраняет рентгеноаморфное состояние после прокаливания при 800 °С, что можно видеть по отсутствию рефлексов и наличию широкого гало на дифрактограмме (см рис. 3.9 (а) и рис. 3.9 (б)). Только после прокаливания при 1000 °С на дифрактограмме наблюдаются рефлексы высокодисперсной метастабильной фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (см. рис. 3.9 (в) PDF № 29-0063). На дифрактограмме образца, прокаленного при 1200 °С, наблюдается расщепление дифракционных пиков от оксида алюминия, обусловленное началом образования фазы  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  тетрагональной структуры [167], а также появление дополнительных узких пиков от хорошо окристаллизованной фазы муллита  $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS PDF# 15-0776) (см. рис. 3.9 (г)).

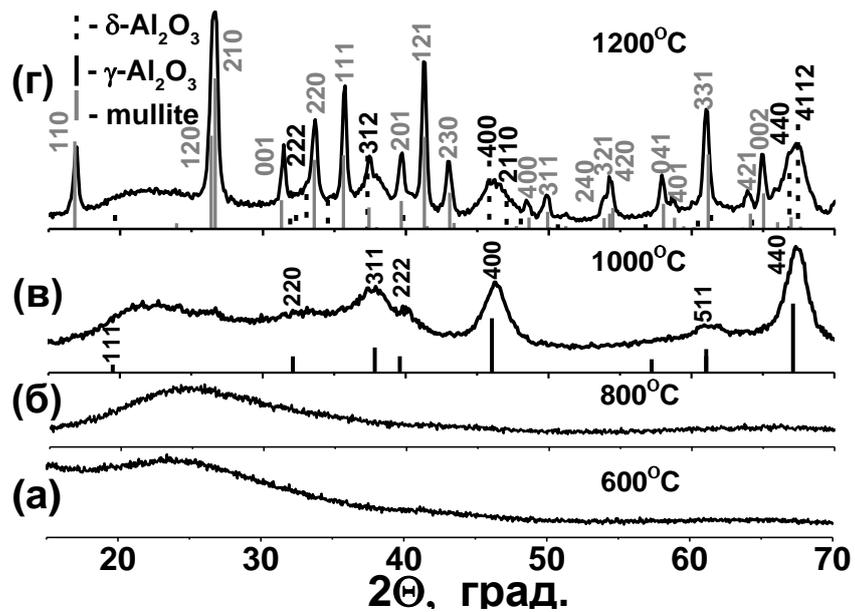


Рисунок 3.9. РФА диффрактограммы образца  $\text{Al}_7\text{Si}_3$  после прокаливания при разных температурах: а) – 600 °С; б) – 800 °С; в) – 1000 °С; г) – 1200 °С.

Таким образом, после прокаливания при 1000 °С во всех образцах образуются высокодисперсные метастабильные фазы оксида алюминия. Добавление  $\text{SiO}_2$  приводит к увеличению температур фазовых переходов оксида алюминия и позволяет предотвратить образование крупнокристаллической стабильной фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $T=1200$  °С.

Как видно из данных РФА (таблица 3.3, рисунок 3.7 (б)), даже для образца  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$  характерна высокая температура кристаллизации метастабильной фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (800 °С). В случае образцов  $\text{Al}_7\text{Si}_3$  и  $\text{Al}_9\text{Si}_0$ , кристаллическая фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  начинает формироваться только при 1000 °С. По-видимому, специфика морфологии образцов, синтезированных методом SAS, а именно образование рыхлых разветвленных агрегатов обуславливает задержку кристаллизации оксида  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

На рисунке 3.10 показаны микрофотографии ПЭМ образцов  $\text{Al}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Al}_9\text{Si}_0$ , прокаленных при 1000 °С и образца  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$ , прокаленного при 800 °С. Все образцы сохраняют морфологию исходных агрегатов, хотя образующие их частицы уже имеют кристаллическую структуру. Для образца  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$  характерны агрегаты больших размеров и более плотного строения, по сравнению со смешанными более рыхлыми агрегатами в Al-Si образцах. По всей видимости, это связано с процессом спекания частиц оксида алюминия в образце  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$  при более низких температурах по сравнению с образцами, модифицированными кремнием.

Прокаливание при температуре 1000 °С образца Al10Si0 приводит к фазовому переходу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  с небольшим увеличением размеров кристаллитов и сохранением морфологии образца. Подобные изменения фазы оксида алюминия, трансформация  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , наблюдается в образце Al9Si1 после прокаливания при 1200 °С без изменения размера кристаллитов (таблица 3.3, рисунок 3.11). Однако в образце Al7Si3 при прокаливании при 1200 °С образовалась крупнокристаллическая фаза муллита (таблица 3.3).

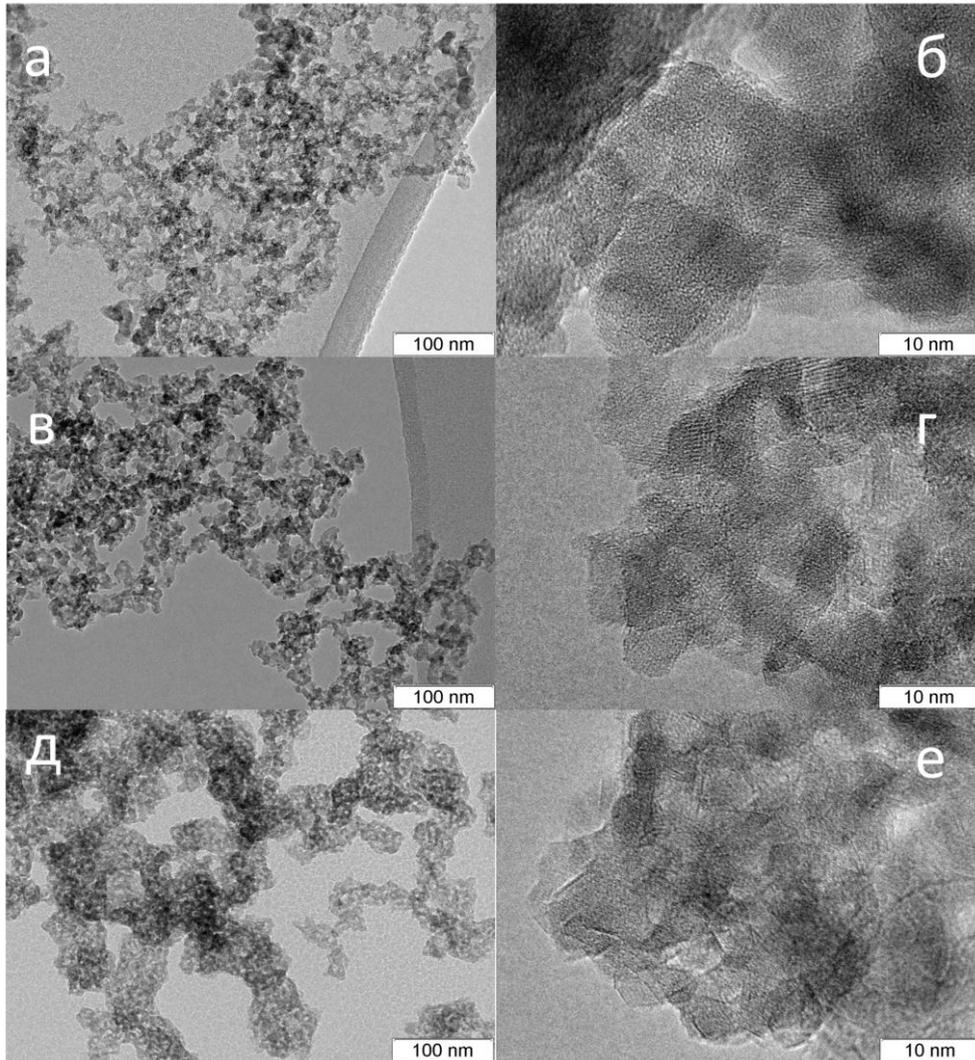


Рисунок 3.10. Микрофотографии ПЭМ образцов после прокаливания (при температуре): а), б) – Al7Si3 (1000 °С); в), г) – Al9Si1 (1000 °С); д), е) – Al10Si0 (800 °С).

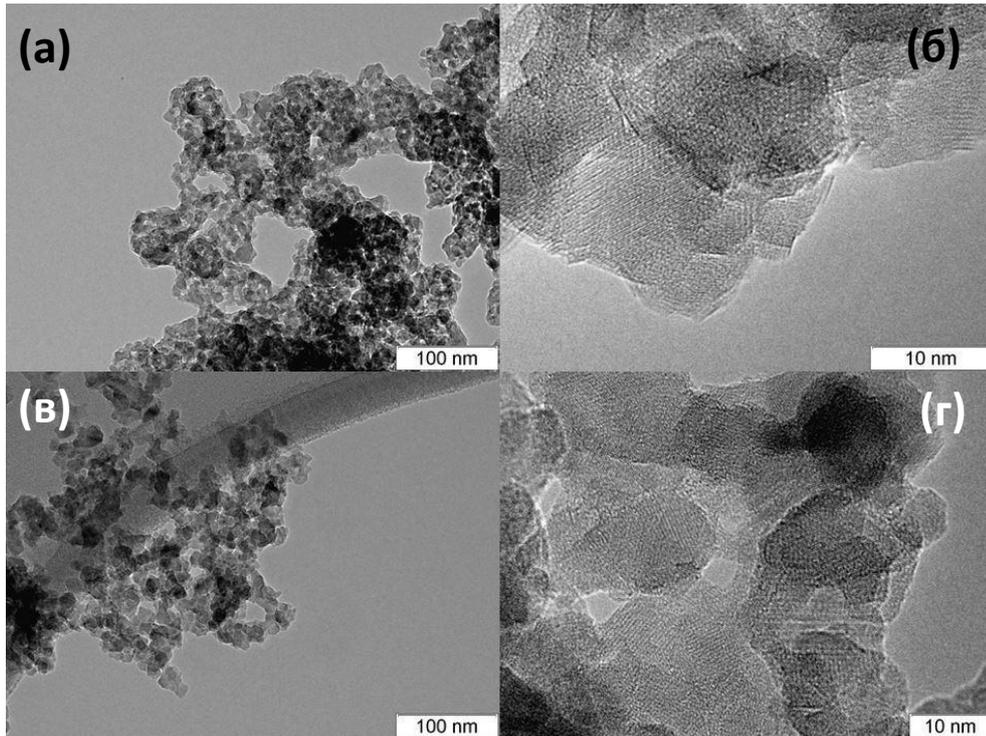


Рисунок 3.11. Микрофотографии ПЭМ образцов после прокаливания (при температуре): а), б) – Al10Si0 (1000 °C); в), г) – Al9Si1 (1200 °C).

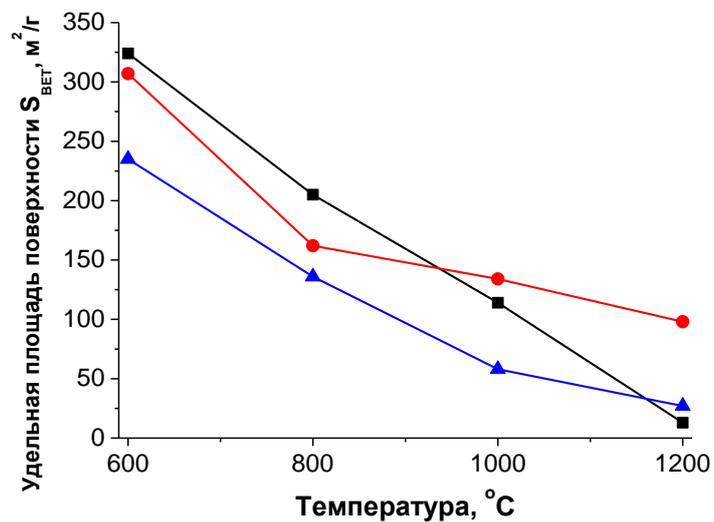


Рисунок 3.12. Температурная зависимость удельной площади поверхности  $S_{\text{BET}}$  образцов: ■ – Al10Si0; ● – Al9Si1; ▲ – Al7Si3.

Помимо фазовых превращений, которые происходят при прокаливании в алюмооксидных системах, их текстурные характеристики тоже изменяются в значительной степени. На рисунке 3.12 представлены зависимости удельной площади

поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  от температуры термообработки. Как уже отмечено выше, при температуре прокаливания  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  величины  $S_{\text{ВЕТ}}$  образцов  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$  и  $\text{Al}_9\text{Si}_1$  имеют близкие значения –  $324\text{ м}^2/\text{г}$  и  $307\text{ м}^2/\text{г}$  соответственно, в то время как величина  $S_{\text{ВЕТ}}$  алюмосиликата  $\text{Al}_7\text{Si}_3$  существенно ниже –  $235\text{ м}^2/\text{г}$ . Эти значения необходимо сравнить с литературной величиной  $S_{\text{ВЕТ}}$  оксида кремния, который также синтезирован методом SAS. Оказалось, что синтезированные сферические частицы  $\text{SiO}_2$  обладают невысокой удельной площадью поверхности, равной  $53\text{ м}^2/\text{г}$  [116]. Это означает, что введение  $\text{SiO}_2$  в состав алюмосиликатов может приводить к понижению их удельной площади поверхности, что, вероятно, происходит вследствие закрытия (закупорки) пор алюмосиликата предшественником  $\text{SiO}_2$  – тетраэтоксисиланом (TEOS), который не успевает полностью гидролизироваться.

После прокаливания при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  удельная площадь поверхности уменьшается для всех образцов и составляет  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$  –  $205\text{ м}^2/\text{г}$ ;  $\text{Al}_9\text{Si}_1$  –  $162\text{ м}^2/\text{г}$ ;  $\text{Al}_7\text{Si}_3$  –  $136\text{ м}^2/\text{г}$ . После прокаливания при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  значения удельной поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  образцов  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$  и  $\text{Al}_7\text{Si}_3$  значительно уменьшаются и составляют  $114\text{ м}^2/\text{г}$  и  $58\text{ м}^2/\text{г}$  соответственно. Удельная поверхность  $S_{\text{ВЕТ}}$  образца  $\text{Al}_9\text{Si}_1$  после прокаливания при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  уменьшается не так резко, как для образцов  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$  и  $\text{Al}_7\text{Si}_3$  и составляет  $134\text{ м}^2/\text{г}$ . Значительное уменьшение удельной поверхности для образцов  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$  и  $\text{Al}_7\text{Si}_3$  происходит при температуре  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  – до  $13\text{ м}^2/\text{г}$  и  $27\text{ м}^2/\text{г}$  соответственно. Такое поведение можно объяснить образованием хорошо окристаллизованных фаз  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ОКР  $70,5\text{ нм}$ ) для образца  $\text{Al}_{10}\text{Si}_0$  (см. рис. 3.7 (г)) и фазы муллита  $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  (ОКР  $25,5\text{ нм}$ ) для образца  $\text{Al}_7\text{Si}_3$  (см. рис. 3.9 (г)). Наименьшее падение  $S_{\text{ВЕТ}}$  после прокаливания при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается в образце  $\text{Al}_9\text{Si}_1$ ,  $S_{\text{ВЕТ}}$  для  $\text{Al}_9\text{Si}_1$  –  $98\text{ м}^2/\text{г}$ . Особенностью данного образца является его термическая стабильность, так как основной наблюдаемой фазой после температурной обработки при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  остается фаза  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  с характерным размером ОКР около  $5\text{ нм}$ , которая не спекается в более крупные частицы (см. рис. 3.8 (г)). Подобная термическая стабильность к спеканию и сохранению высокой удельной поверхности не типична для большого числа образцов ксерогелей, полученных по традиционным методикам золь-гель синтеза, и больше соответствует свойствам Al-содержащих аэрогелей [166].

Для определения причины высокой термической стабильности образца  $\text{Al}_9\text{Si}_1$  методом HAADF STEM исследована карта распределения элементов алюминия и

кремния в образце Al<sub>9</sub>Si<sub>1</sub> после его прокаливания при 1200 °С (см. рис. 3.13). Видно, что в образце присутствуют агломераты двух типов: «плотные» частицы, имеющие разветвленное строение с размерами не более 100 нм и «рыхлые» агломераты, состоящие из более мелких частиц. Также видно, что более плотные частицы разветвленного строения преимущественно имеют в своем составе атомы алюминия, тогда как рыхлые агломераты напротив имеют в своем составе практически только атомы кремния. Кремний-содержащие частицы, как можно видеть из рисунка 3.13, покрывают более плотные частицы оксида алюминия, что вероятно и замедляет процесс образования фазы корунда, и, следовательно, позволяет сохранить достаточно развитую поверхность оксида алюминия. Авторы работы [168] полагают, что точки контактов между частицами оксида алюминия являются центрами нуклеации фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и уменьшение числа контактов приводит к подавлению фазового перехода. Подобная гипотеза объясняет наблюдаемые превращения в полученных нами образцах: SiO<sub>2</sub> препятствует образованию контактов между частицами оксида алюминия, и тем самым затрудняет фазовый переход в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

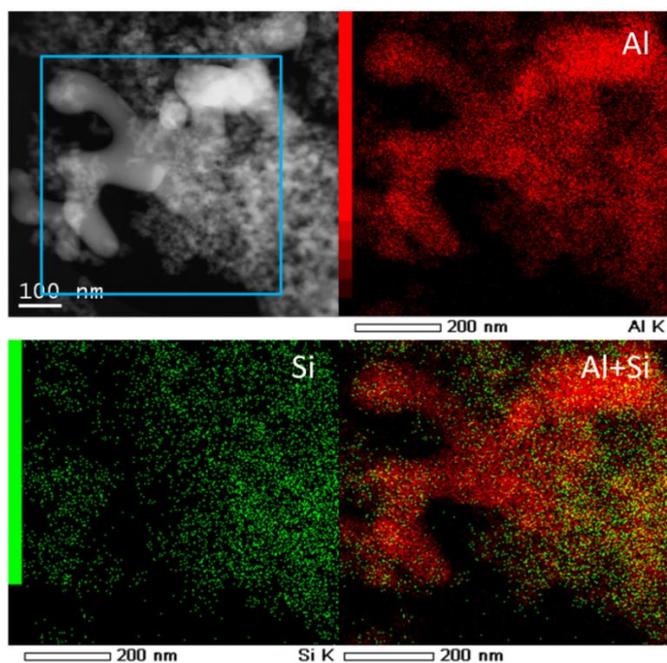


Рисунок 3.13. Микрофотографии HAADF STEM алюмосиликата Al<sub>9</sub>Si<sub>1</sub> после его прокаливания при 1200 °С. Карта элементного состава для атомов алюминия и кремния.

Полученные системы могут быть использованы как носители активной фазы гетерогенных катализаторов, непосредственно как кислотно основные катализаторы, мембраны и др.

## **Глава 4. Ni-Cu-содержащие биметаллические катализаторы со структурой твердого раствора**

### **4.1. Ni-Cu-содержащие каталитические системы, стабилизированные в матрице SiO<sub>2</sub> методом осаждения в среде сверхкритического антирастворителя (Supercritical Antisolvent - SAS)**

Гетерогенные катализаторы на основе наноразмерных Ni–Cu биметаллических частиц используются в большом количестве химических процессов: быстрый пиролиз нефти [169], паровая гидродезоксигенация [170], разложение метана [171], синтез углеродных нановолокон [172], каталитическое гидродехлорирование [173], CO<sub>2</sub>-риформинга метана [174] и др. Высокая эффективность таких катализаторов связана с тем фактом, что при введении даже небольшого количества меди в металлические частицы никеля происходит качественное изменение их физико-химических и каталитических свойств, приводящее к существенному увеличению активности и повышению селективности получения целевых продуктов, продляя одновременно срок службы катализаторов. Так, более 40 лет назад было показано, что каталитическая активность наночастиц на основе твердого Ni–Cu раствора в реакции дегидрирования, например, циклогексана, выше по сравнению с активностью металлических наноразмерных частиц никеля [175]. Позднее установлено, что введение меди в металлические частицы никеля позволяет предотвратить метанирование при производстве биотоплив [176] и коксообразование в реакции парциального окисления метана [177]. Замечено, что увеличение содержания меди в Ni–Cu системе позволяет снизить температуру восстановления таких биметаллических частиц [178,179]. Интересно, что и введение добавок никеля к металлической меди также сказывается на каталитической активности последней. Так, при добавке всего 3 масс. % никеля к меди происходит значительное повышение активности подобных катализаторов парового гидрогенолиза глицерина [180].

Известно, что при синтезе смешанных никель-медных катализаторов часто возникает фазовое расслоение на два твердых раствора с превалирующим содержанием одного из компонентов в каждом растворе. С подобной проблемой столкнулись, например, при получении Ni-Cu катализаторов синтеза азотсодержащих углеродных

нановолокон и гидродеоксигенации анизола [179,181]. В обоих случаях активной фазой катализатора являлся обогащенный никелем твердый раствор с общей формулой  $Ni_{1-x}Cu_x$ , где  $x < 0.5$ , тогда как твердый раствор состава  $Ni_{1-x}Cu_x$  с  $x > 0.5$  в обеих указанных реакциях не проявлял особой активности.

Эти примеры наглядно демонстрируют актуальность проблемы – разработку новых методов синтеза наноразмерных биметаллических катализаторов на основе никель-медных частиц, в первую очередь частиц твердого раствора  $Ni_{1-x}Cu_x$ . Методы должны обладать хорошей воспроизводимостью и позволять синтезировать частицы заданной морфологии, текстуры и строения при отсутствии фазового расслоения.

Отличительной особенностью метода SAS является создание таких условий, при которых происходит высокое пересыщение предшественников активной фазы, возникающее при впрыске таких растворов в объём сверхкритического  $CO_2$ . При этом происходит быстрое уменьшение сил поверхностного натяжения на границе раздела фаз за счёт смешения (разбавления) растворителя со сверхкритическим  $CO_2$  и формирование твердых частиц растворённых веществ. Протекание процессов нуклеации, агрегации и осаждения твёрдых частиц в сильно неравновесных условиях приводит к отсутствию окристаллизованных частиц и формированию рентгеноаморфных дисперсий [113]. Как следствие, при осаждении из многокомпонентных растворов будет происходить образование осадка (порошка) с более равномерным распределением исходных компонентов, а отсутствие процесса кристаллизации (рекристаллизации) не будет приводить к фазовому расслоению.

#### **4.1.1 Морфология и строение ацетатных и оксидных Ni-Cu-содержащих систем, стабилизированных в матрице $SiO_2$ методом осаждения в среде сверхкритического антирастворителя, при различном содержании $SiO_2$**

При синтезе металлических катализаторов методом SAS одна из основных проблем возникает не в процессе диспергирования, а на последующей стадии приготовления – при термическом восстановлении частиц до металлического состояния, например, в атмосфере водорода, когда наблюдается крайне нежелательный процесс их спекания. Именно поэтому, как отмечалось в литературном обзоре, до настоящего

времени отсутствовали примеры получения дисперсных металлических частиц с помощью метода осаждения в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ .

В данном разделе на примере Ni-Cu-содержащих биметаллических систем описан впервые разработанный нами подход, который позволяет с помощью метода осаждения в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  получать термостабильные образцы высоконаполненных металлических катализаторов на основе нанесенных наноразмерных металлических (биметаллических) частиц и свести к минимуму спекание частиц на стадии их восстановления. Суть нашего подхода заключается в использовании в методе SAS наряду с традиционными гомогенными растворами предшественников золь оксидов, в частности  $\text{SiO}_2$ , который обеспечивает создание твёрдой каркасной структуры для образующихся биметаллических частиц, препятствуя их последующему спеканию.

На начальном этапе работы важно было понять, как введение готового золя  $\text{SiO}_2$  в метанольный раствор никель-медных ацетатных солей-предшественников влияет на строение Ni-Cu-содержащих смешанных систем, полученных при их диспергировании методом SAS. На рисунке 4.1 представлены микрофотографии СЭМ никель-медных ацетатных предшественников каталитических систем с разным массовым содержанием  $\text{SiO}_2$ . В данном разделе образцы обозначены как NiCuSi\_x, где x – массовый процент  $\text{SiO}_2$  в образце. Все образцы, за исключением NiCuSi\_80, который содержит 80 масс. %  $\text{SiO}_2$ , имеют близкую морфологию и состоят из практически круглых частиц с размерами не более 300 нм, которые срослись друг с другом и образуют структуры разветвленного строения. Данная морфология часто встречается в системах, приготовленных методом SAS при проведении процесса в однофазной сверхкритической области [100,145]. Данные о термодинамическом равновесии в системе  $\text{CO}_2$ -MeOH, полученные решением уравнения Пенга-Робинсона для двухкомпонентной системы при температуре 40 °C (см. приложение 1), приведены на рисунке 4.2. Из данных видно, что при давлении свыше 8 МПа система находится в однофазном сверхкритическом состоянии (выше синей кривой, описывающей равновесие между жидким состоянием и двухфазным состоянием жидкость-газ). Образец NiCuSi\_80 имеет более сложное строение и состоит из рыхлых агломератов с сетчатым строением.

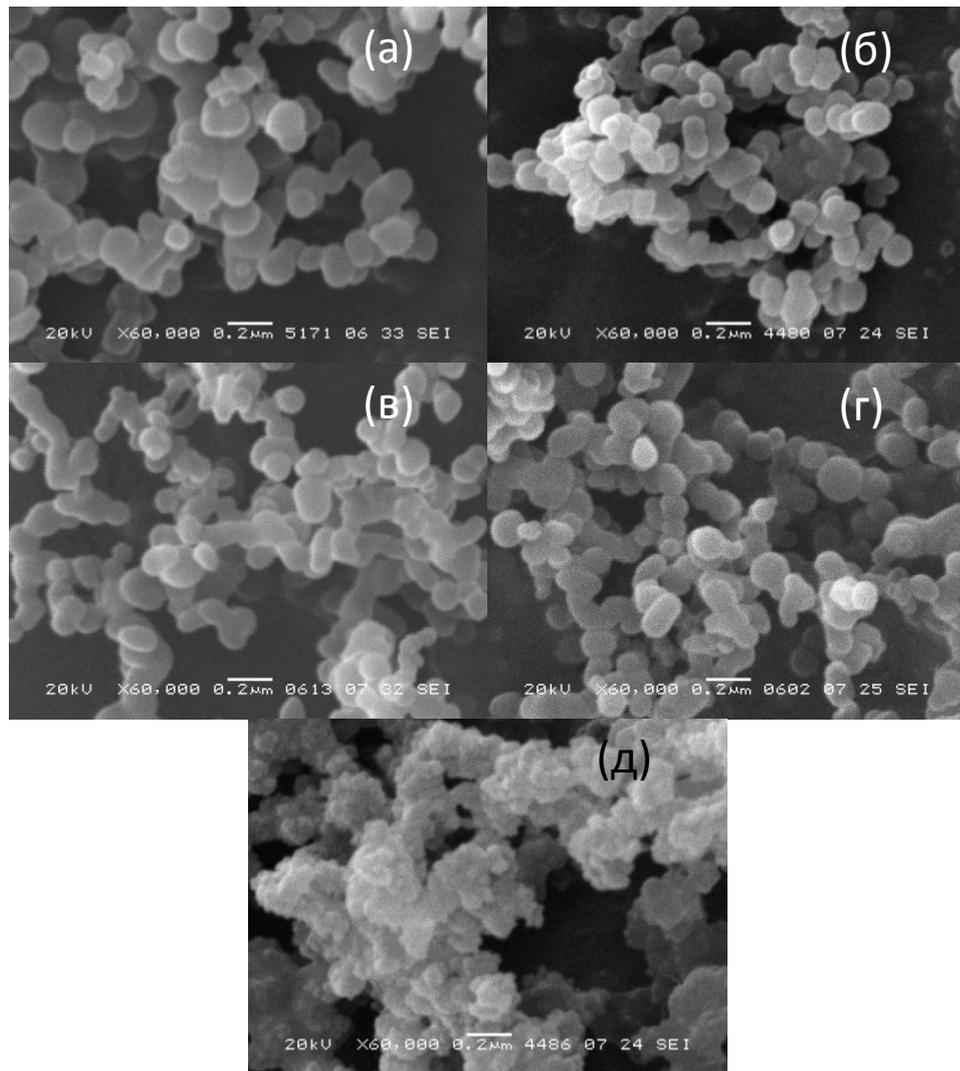


Рисунок 4.1. Микрофотографии СЭМ предшественников Ni-Cu-содержащих катализаторов: а) – NiCuSi\_0; б) – NiCuSi\_10; в) – NiCuSi\_30; г) – NiCuSi\_50; д) – NiCuSi\_80.

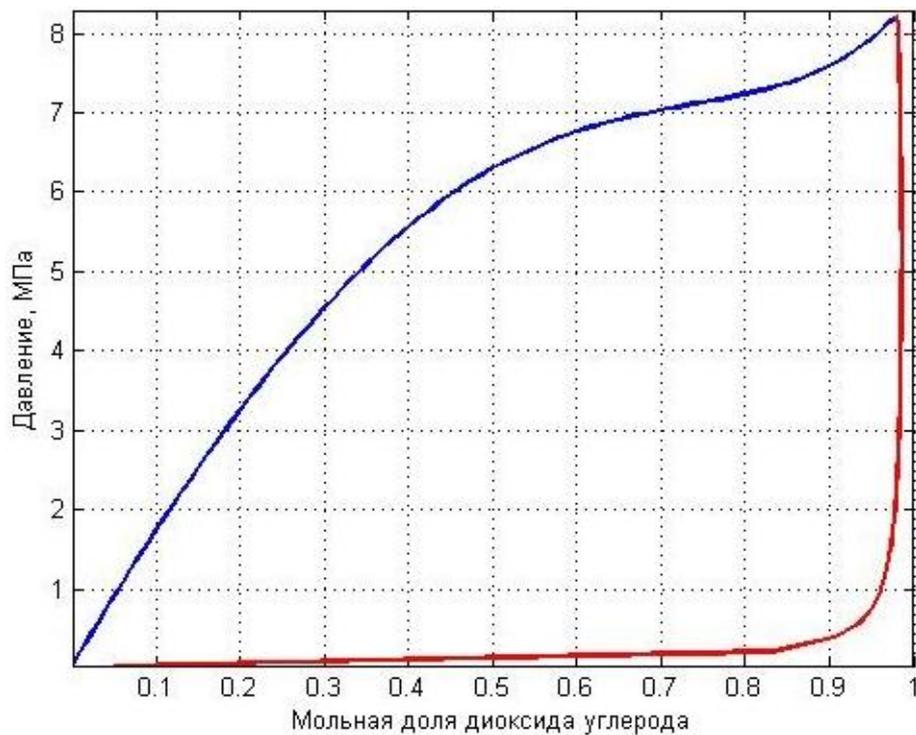


Рисунок 4.2. Диаграмма равновесного давления и фазового состава для системы  $\text{CO}_2$ -MeOH при температуре  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , полученная решением уравнения Пенга-Робинсона для двухкомпонентной системы (см. приложение 1).

Строение и свойства смешанных Ni,Cu-оксидных систем, полученных в результате диспергирования в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ , определяют структуру и свойства металлических (биметаллических) систем, полученных впоследствии в процессе прокаливания на воздухе и последующего термического восстановления дисперсных образцов в атмосфере водорода. На рисунке 4.3 представлены дифрактограммы Ni-, Cu-содержащих образцов после их прокаливания при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе. Широкое гало в области малых углов на дифрактограммах свидетельствует о наличии в образцах рентгеноаморфного оксида кремния. На дифрактограммах всех образцов присутствуют рефлексы фазы NiO (PDF# 47-1049). Ширина рефлексов для разных образцов различается, что связано с разным размером образовавшихся кристаллитов.

На дифрактограмме образца с нулевым содержанием  $\text{SiO}_2$  (NiCuSi\_0, рис. 4.3 (a)), помимо фазы NiO, присутствуют рефлексы оксидных фаз CuO (PDF# 05-0661) и  $\text{Cu}_2\text{O}$  (PDF# 05-0667), образовавшихся при разложении ацетатов меди (II). Кроме оксидных форм, в данном образце обнаружена восстановленная форма Ni(0) (PDF# 04-0850) с параметром решетки  $3.537\text{ \AA}$ , отличным от характерного значения  $3.524\text{ \AA}$  [175].

Появление восстановленной формы металлического никеля указывает на возможное образование металлического твердого никель-медного раствора (обозначение Ni\*). Образование такого Ni–Cu твердого раствора может происходить в ходе реакции восстановления: восстановительное разложение ацетата никеля [182] и восстановление Cu(II) до Cu(I), вероятно, протекают по схожему механизму. В образце NiCuSi\_10, содержащем 10 вес. % SiO<sub>2</sub>, прокаливание не приводит к восстановлению оксидных фаз до металла: на дифрактограммах наблюдаются только рефлексы, соответствующие оксидным фазам NiO, CuO и Cu<sub>2</sub>O (рис. 4.3 (б)). При дальнейшем увеличении содержания SiO<sub>2</sub> на дифрактограммах прокаленных образцов, содержащих 30, 50 и 80 вес. % SiO<sub>2</sub>, наблюдаются только рефлексы фазы NiO (рис. 4.3 (в), 4.3 (г), 4.3 (д)).

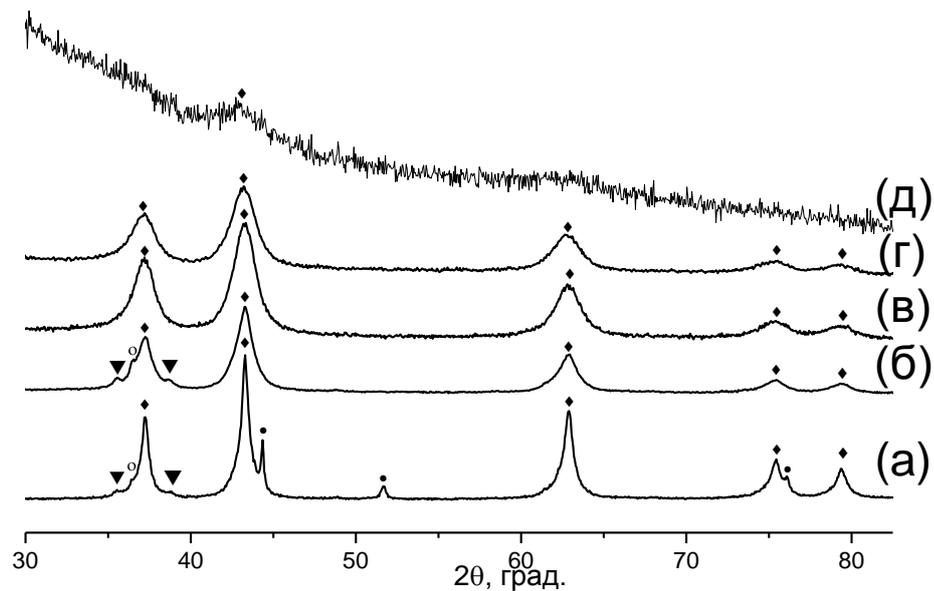


Рисунок 4.3. Рентгенограммы образцов с разным содержанием SiO<sub>2</sub> после прокаливания при 300 °С на воздухе: а) – NiCuSi\_0; б) – NiCuSi\_10; в) – NiCuSi\_30; г) – NiCuSi\_50; д) – NiCuSi\_80. Рефлексы: ◆ – NiO; ● – Ni\*; ▼ – CuO; ○ – Cu<sub>2</sub>O.

Таблица 4.1. Структурные параметры фазы NiO в образцах, прокаленных на воздухе, и фазы Ni\*, образующейся в процессе последующего термического восстановления в атмосфере водорода.  $S_{\text{ВЕТ}}$  и  $A_{\text{СО}}$  для образцов NiCuSi<sub>x</sub>, рассчитанная площадь поверхность из данных XRD –  $A_{\text{РФА}}$  и коэффициент агломерации  $\zeta$  (подробнее см. раздел 2.3).

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

Согласно данным РФА, увеличение содержания SiO<sub>2</sub> в образцах приводит к уширению рефлексов NiO, что свидетельствует об уменьшении среднего размера образующихся кристаллитов NiO в образцах с большим содержанием SiO<sub>2</sub> (табл. 4.1). Таким образом, введение SiO<sub>2</sub> препятствует спеканию частиц в процессе термообработки и приводит к уменьшению конечного размера оксидных частиц Ni. Интересным фактом является то, что у образцов, содержащих 30 и 50 вес. % SiO<sub>2</sub>, размер кристаллитов практически идентичен. Также следует отметить, что при содержании SiO<sub>2</sub> более 10 вес. % в образцах не наблюдается рефлексов Cu-содержащих соединений, что, по-видимому, обусловлено их высокодисперсным состоянием. В то же время, увеличение параметра решетки фазы NiO относительно значения 4.177 Å (табл. 4.1) указывает на встраивание атомов меди в кристаллическую решетку NiO с образованием твердого раствора замещения [183]. Результаты исследования зависимости параметра решетки NiO от химического состава твердого раствора Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>O [184] указывают на то, что значения параметров элементарной ячейки, равные 4.179–4.182 Å, соответствуют содержанию 8–10 атом. % Cu в таких твердых растворах.

Исследование текстурных характеристик образцов после прокаливания (табл. 4.1) показало, что введение  $\text{SiO}_2$  в Ni-Cu-содержащую систему приводит к увеличению ее удельной площади поверхности. Следует отметить хорошую корреляцию между размером кристаллитов фазы NiO и удельной площадью поверхности, рассчитанной на основании данных адсорбции аргона по методу БЭТ. При увеличении ОКР кристаллитов NiO от 3 нм до 16 нм происходит снижение удельной площади поверхности с  $438 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $95 \text{ м}^2/\text{г}$ .

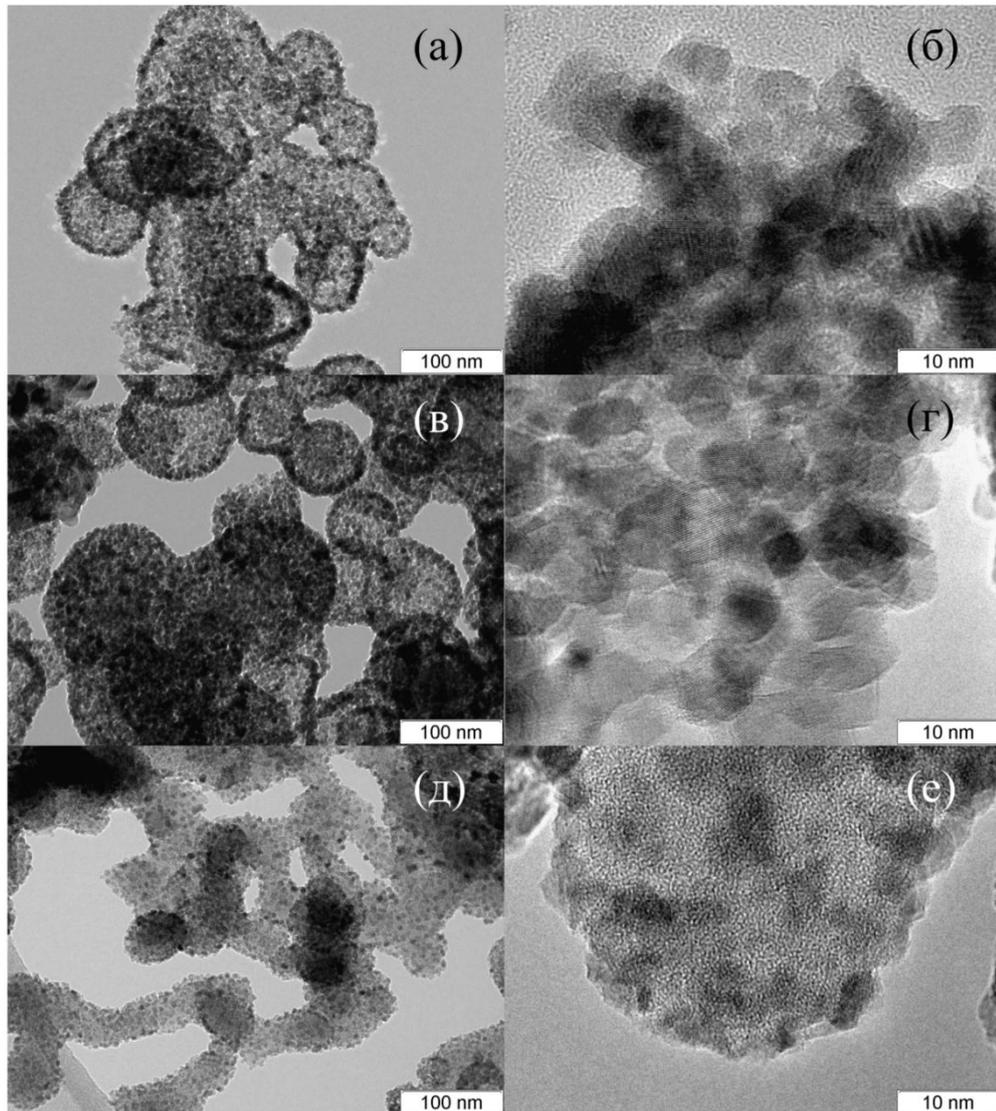


Рисунок 4.4. Микрофотографии ПЭМ Ni-Cu-содержащих образцов с различным содержанием  $\text{SiO}_2$  после прокаливания при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе: а), б) – NiCuSi\_0; в), г) – NiCuSi\_10; д), е) – NiCuSi\_50.

Данные о строении и размерных характеристиках оксидных кристаллитов, составляющих Ni-Cu-содержащие образцы, полученные методами РФА и измерением удельной поверхности, подтверждаются данными ПЭМ (рис. 4.4). Образцы после прокаливании в воздушной атмосфере представляют собой агломераты, размер которых практически не отличается от размера их ацетатных предшественников, полученных после диспергирования методом SAS (рис. 4.1). В свою очередь агломераты состоят из отдельных кристаллитов оксидных фаз различного размера в зависимости от содержания SiO<sub>2</sub>. Так, по данным ПЭМ в образце с нулевым содержанием SiO<sub>2</sub> размер кристаллитов фазы NiO – более 15 нм (табл. 4.1), тогда как средние размеры кристаллитов NiO в образцах NiCuSi\_10 и NiCuSi\_50 составляют менее 10 нм, что согласуется с рентгеноструктурными данными по величине ОКР для этих образцов (табл. 4.1).

#### **4.1.2 *In situ* исследование процесса восстановления Ni-Cu-содержащих систем в атмосфере водорода**

Изменение фазового состава образцов при их восстановлении в атмосфере водорода исследовано методом РФА в режиме *in situ* (рис. 4.5, 4.6). В спектрах образца NiCuSi\_0 в процессе восстановления при температурах до 180 °С практически не наблюдается роста интенсивности рефлексов, соответствующих металлическим частицам. Активное восстановление начинает протекать при температурах выше 180 °С, что выражается в уменьшении интенсивности рефлексов фазы NiO и увеличении интенсивности рефлексов твердого раствора Ni\* (рис. 4.5 (д)). При температуре 220 °С (рис. 4.5 (е)) в РФА спектре практически не наблюдается рефлексов оксида никеля, а последующее повышение температуры восстановления приводит лишь к сужению рефлексов фазы Ni\* (рис. 4.5 (ж)), что свидетельствует об укрупнении металлических частиц.

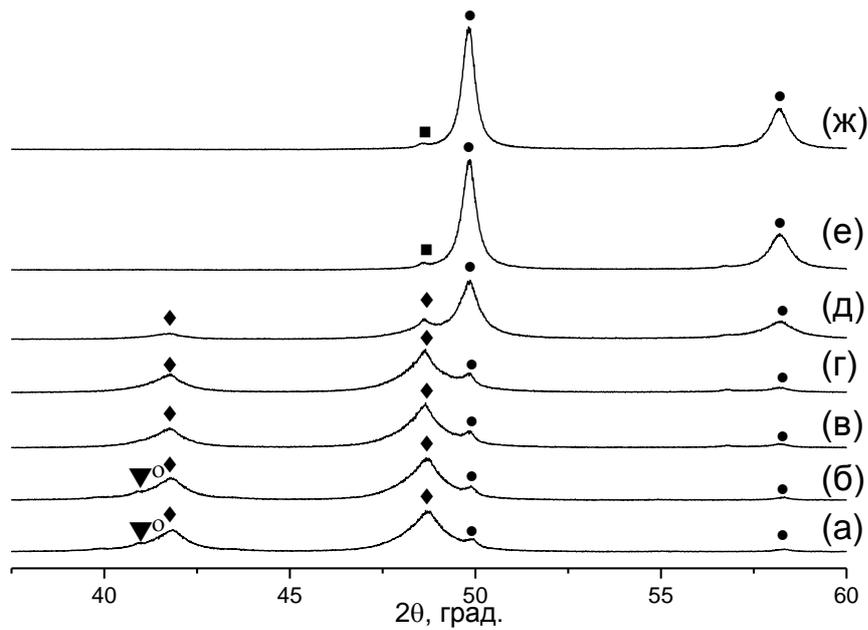


Рисунок 4.5. Рентгенограммы, полученные *in situ* в процессе восстановления образца NiCuSi\_0 в токе водорода при разных температурах: а) – 30 °С; б) – 90 °С; в) – 170 °С; г) – 180 °С; д) – 190 °С; е) – 220 °С; ж) – 240 °С. Рефлексы:  $\blacklozenge$  – NiO;  $\bullet$  – Ni\*;  $\blacksquare$  Cu;  $\blacktriangledown$  CuO,  $\circ$  – Cu<sub>2</sub>O.

Анализ процесса восстановления оксидов меди является более сложной задачей из-за низкой интенсивности и перекрытия рефлексов фаз CuO и NiO. Однако, можно с уверенностью сказать, что при температуре 190 °С (рис. 4.5 (д)) происходит практически полное восстановление оксидной фазы CuO и Cu<sub>2</sub>O до металлической меди, о чем свидетельствует отсутствие рефлексов соответствующих оксидов при углах  $2\theta = 41 \div 43^\circ$ .

При исследовании кинетики восстановления образца NiCuSi\_50 методом XRD *in situ* получены близкие результаты (рис. 4.6), что и при исследовании кинетики восстановления образца NiCuSi\_0, но с небольшими смещениями по температуре. Так, образование металлической фазы Ni\* при восстановлении образца NiCuSi\_50 начинается при температуре выше 210 °С (рис 4.6 (в)), что выше соответствующей температуры для образца NiCuSi\_0 примерно на 30 °С. Данное различие можно объяснить тем, что SiO<sub>2</sub> взаимодействует с NiO на стадии прокаливания с образованием более устойчивой силикатной структуры, которая восстанавливается при более высокой температуре [185]. Восстановление же NiO заканчивается при температуре 270 °С (рис 4.6 (е)), и дальнейшее повышение температуры (рис 4.6 (ж)) приводит лишь к

незначительному сужению рефлексов  $\text{Ni}^*$ , что является следствием увеличения размеров кристаллитов.

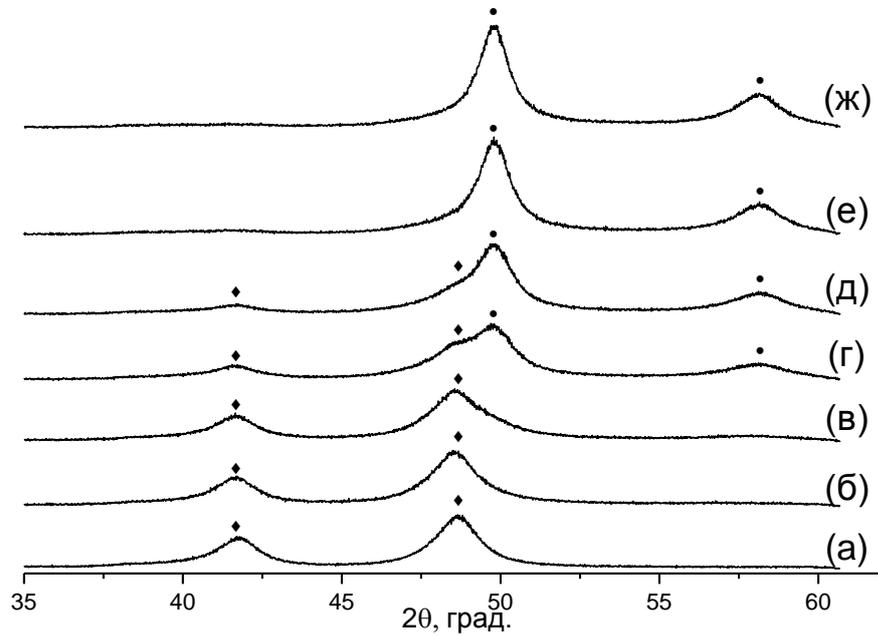


Рисунок 4.6. Рентгенограммы, полученные *in-situ* в процессе восстановления образца  $\text{NiCuSi}_{50}$  в токе водорода при разных температурах: а) –  $30^\circ\text{C}$ ; б) –  $200^\circ\text{C}$ ; в) –  $210^\circ\text{C}$ ; г) –  $225^\circ\text{C}$ ; д) –  $237^\circ\text{C}$ ; е) –  $270^\circ\text{C}$ ; ж) –  $300^\circ\text{C}$ . Рефлексы: ◆ –  $\text{NiO}$ ; ● –  $\text{Ni}^*$ .

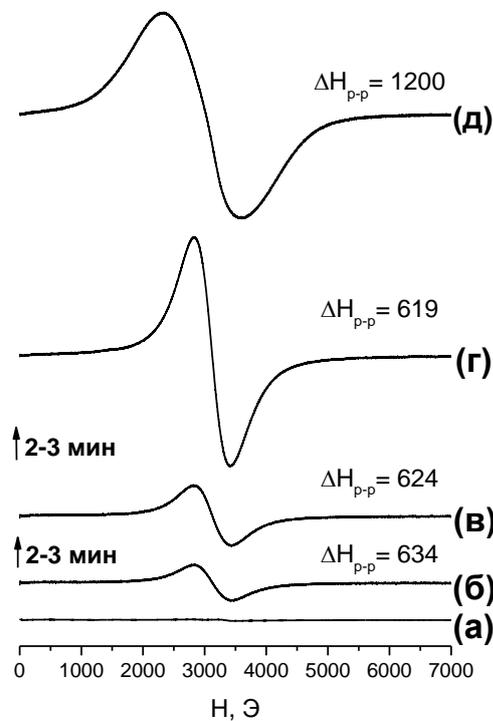


Рисунок 4.7. Исследование *in situ* методом ФМР процесса восстановления образца  $\text{NiCuSi}_{50}$  в токе водорода при разных температурах: а) –  $200^\circ\text{C}$ ; б) –  $215^\circ\text{C}$ ; в) –  $215^\circ\text{C}$ ; г) –  $215^\circ\text{C}$ ; д) –  $400^\circ\text{C}$ .

На рисунке 4.7 приведены результаты исследования процесса восстановления образца NiCuSi<sub>50</sub> методом ФМР в режиме *in situ*. Сигнал резонансного поглощения регистрируется при температуре восстановления выше 215 °С. При T=215 °С в спектре регистрируется бесструктурная одиночная линия резонансного поглощения с шириной линии  $\Delta H_{p-p} = 634$  Э (рис. 4.7 (б)). Увеличение длительности восстановления при этой температуре приводит лишь к увеличению интенсивности сигнала и незначительному уменьшению значения  $\Delta H_{p-p}$  (рис. 4.7 (б), 4.7 (в)).

При дальнейшем повышении температуры восстановления происходит резкое увеличение интенсивности сигнала резонансного поглощения, что является следствием образования значительного количества фазы металлического Ni\*, которое затрудняет дальнейшую регистрацию спектров. Эти результаты согласуются с данными РФА *in situ* (рис. 4.6), где при T=225 °С удается обнаружить рефлексы фазы Ni\*. Вероятно, за резонансное поглощение при T=215 °С отвечают металлические частицы, полученные на начальной стадии восстановления, которые не удалось зарегистрировать методом РФА (рис. 4.6). На рис. 4.7 (д) для сравнения приведен спектр образца после его полного восстановления при T=400°С, в котором наблюдается сигнал с  $\Delta H_{p-p} = 1200$  Э.

Спектры, регистрируемые при T=215°С (рис 4.7 (б)-(г)), по-видимому, фиксируют начальные стадии образования металлических наночастиц Ni\*, поскольку ширина линии  $\Delta H_{p-p}$  не претерпевает значительного изменения, что свидетельствует об отсутствии роста размеров образовавшихся частиц. В спектрах мы видим лишь общее повышение интегральной интенсивности сигнала, что можно связать с увеличением количества частиц определенного размера. Дальнейшее восстановление при более высокой температуре приводит к формированию более крупных металлических (биметаллических) частиц, которым соответствует более широкий сигнал резонансного поглощения.

#### **4.1.3. Морфология и строение биметаллических Ni-Cu-содержащих систем при разном содержании SiO<sub>2</sub>**

На рисунке 4.8 представлены данные РФА образцов с разным содержанием SiO<sub>2</sub> после их восстановления в атмосфере водорода при T=400 °С. В спектрах наблюдаются рефлексы, соответствующие фазам Ni\* и металлической меди, а также оксидной фазы

NiO, которая образуется в результате частичного окисления полностью восстановленных систем при контакте с кислородом воздуха (рис. 4.5, 4.6).

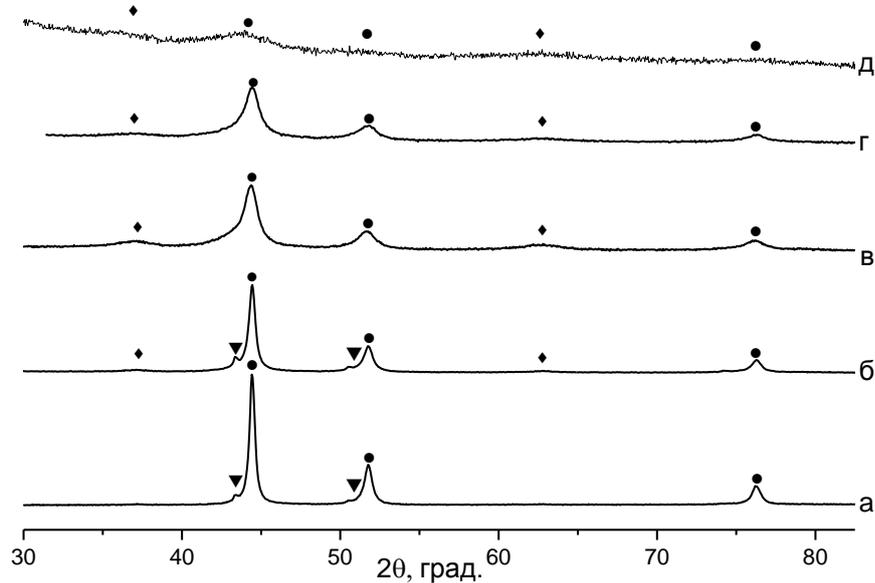


Рисунок 4.8. Рентгенограммы образцов с разным содержанием SiO<sub>2</sub> после восстановления в атмосфере водорода при 400 °С: а) – NiCuSi\_0; б) – NiCuSi\_10; в) – NiCuSi\_30; г) – NiCuSi\_50; д) – NiCuSi\_80. Рефлексы: ● – Ni\*; ▼ – Cu; ◆ – NiO.

По данным РФА, размер кристаллитов никеля (Ni\*, рис. 4.8) образовавшихся в процессе восстановления, превосходит размер частиц оксидной фазы NiO в исходных образцах для всех изученных систем (табл. 4.1). Следует отметить, что при увеличении содержания SiO<sub>2</sub> с 30 до 50 вес. % (образцы NiCuSi\_30 и NiCuSi\_50) размеры ОКР для металлических частиц (Ni\*, рис. 4.8) практически не изменяются и составляют 8 нм и 7.5 нм, соответственно. При этом параметр кристаллической решетки металлических частиц Ni увеличен для всех образцов по сравнению со стандартным значением ( $a = 3.523 \text{ \AA}$  [175]), что, вероятно, является следствием образования твердого раствора Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> (табл. 4.1). Известно [175], что значения параметров кристаллической решетки, равные 3.528–3.533 Å, соответствуют содержанию ~ 6–10 ат. % меди в Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> твердых растворах. Оказалось, что отсутствие рефлексов в спектрах РФА, соответствующих какой-либо Cu-содержащей фазе, характерно для всех образцов с содержанием оксида кремния 30 вес. % и выше, что, по-видимому, и отражает растворение металлической меди в никеле с образованием твердого раствора.

Параметры кристаллической решетки частиц металлической меди в образцах NiCuSi\_0 и NiCuSi\_10 соответствуют стандартному значению 3.615 Å [186]. Кроме того, металлические частицы Cu в образцах NiCuSi\_0 и NiCuSi\_10 лучше окристаллизованы и крупнее частиц Ni\* (рис. 4.8 (а), 4.8 (б)), размеры ОКР частиц Cu для этих образцов равны 25 нм и 36 нм соответственно.

Использование SiO<sub>2</sub> в качестве стабилизирующей матрицы позволяет уменьшить размер металлических частиц в образцах и повысить доступность поверхности металлического никеля для молекул CO. Видно (таб. 4.1), что удельная площадь поверхности металлической фазы ( $A_{CO}$ ) в Ni, Cu – содержащих образцах увеличивается при повышении содержания SiO<sub>2</sub> от 4.0 м<sup>2</sup>/г для NiCuSi\_0 до 14.7 м<sup>2</sup>/г для NiCuSi\_80.

По данным РФА, исходя из величины области когерентного рассеивания, можно оценить максимальную удельную площадь поверхности металлического никеля при таком размере индивидуальных кристаллитов и, соответственно, коэффициент их агломерации  $\zeta$  (см. раздел 2.3) для восстановленных образцов. Конечно, как правило, частицы металлического никеля представляют собой агломераты, состоящие из кристаллитов меньшего размера. Действительно, резко выраженное отличие между значениями удельной площади поверхности наночастиц Ni\*, которые получены на основе данных хемосорбции CO ( $A_{CO}$ ) и ОКР ( $A_{РФА}$ ), демонстрирует значительную степень агломерации первичных кристаллитов. Оцененный коэффициент агломерации  $\zeta$  имеет тенденцию к снижению от 0.87 до 0.73 при увеличении содержания SiO<sub>2</sub> (таблица 4.1). Мы полагаем, что введение оксида кремния предотвращает процессы агломерации металлических частиц в Ni–Cu системах, синтезированных в среде сверхкритического антирастворителя. Следует заметить, что значение удельной площади поверхности, измеренное методом хемосорбции CO, является более значимой характеристикой для металлических гетерогенных катализаторов, поскольку непосредственно связано с доступной поверхностью металлических частиц.

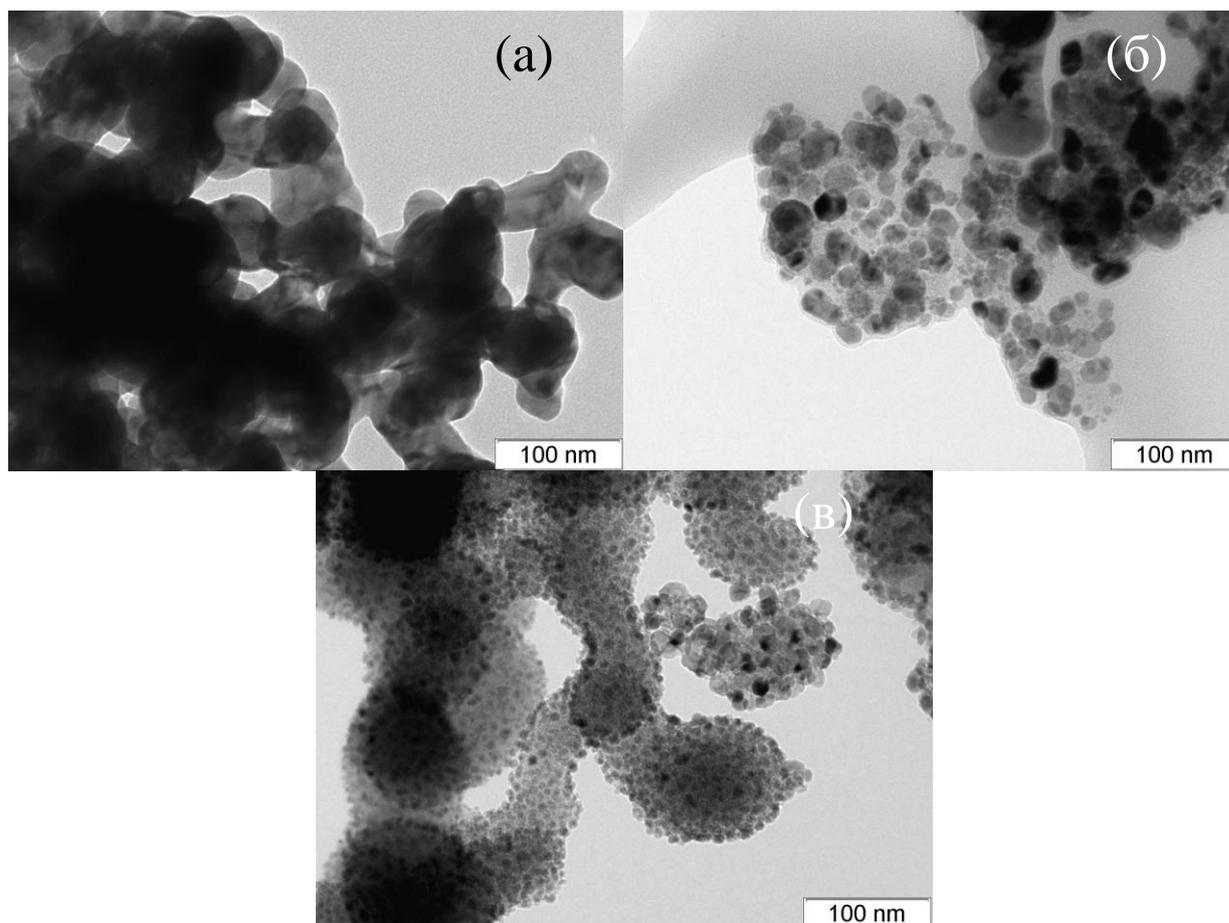


Рисунок 4.9. Микрофотографии ПЭМ Ni-, Cu-содержащих образцов после восстановления водородом при 400 °С с разным содержанием SiO<sub>2</sub>: а) – NiCuSi\_0; б) – NiCuSi\_10; в) – NiCuSi\_50.

На рисунке 4.9 приведены микрофотографии ПЭМ образцов NiCuSi\_0, NiCuSi\_10 и NiCuSi\_50, полученные после восстановления в атмосфере водорода при 400 °С. Образец NiCuSi\_0 после восстановления представляет собой агломераты, сросшиеся между собой и образующие разветвленную структуру, схожую со структурой ацетатного предшественника, с той лишь разницей, что размеры агломератов меньше и не превышают ~ 100 нм (рис. 4.9 (а)). В образце NiCuSi\_10 частицы металла с размерами от 10 нм до 80 нм располагаются в матрице SiO<sub>2</sub>, причем практически все частицы покрыты слоем SiO<sub>2</sub>, толщина которого не превышает 10 нм. Таким образом, металлическая фаза в образце, содержащем 10 вес. % SiO<sub>2</sub>, характеризуется достаточно широким распределением частиц по размерам (рис. 4.9 (б)).

Образец NiCuSi\_50 значительно отличается по своему строению от образцов NiCuSi\_0 и NiCuSi\_10. Образец содержит рыхлые агломераты металлических частиц,

которые не инкапсулированы в  $\text{SiO}_2$ , а находятся на его поверхности (рис. 4.9 (в)). Наблюдаемая особенность никель–медных систем, содержащих  $\text{SiO}_2$ , наряду с большей удельной площадью поверхности открывает принципиальные возможности для их использования в качестве гетерогенных катализаторов. Действительно, силикатный каркас, с одной стороны, стабилизирует многокомпонентную систему и повышает ее дисперсность, а с другой – обеспечивает доступность каталитически активных центров для реагентов. Согласно данным ПЭМ, распределение металлических частиц никеля по размерам в образце NiCuSi\_50 является более узким: размеры лежат в диапазоне от 5 нм до 10 нм. Во всех образцах не наблюдалось отдельных кристаллитов металлической меди, несмотря на присутствие меди в этих образцах.

На рисунке 4.10 приведены спектры ФМП Ni–Cu образцов NiCuSi\_10, NiCuSi\_30, NiCuSi\_50 и NiCuSi\_80 после восстановления в атмосфере водорода при 400 °С. В спектре образца NiCuSi\_0, не содержащего в своем составе  $\text{SiO}_2$ , наблюдается широкая анизотропная неоднородно уширенная бесструктурная линия (данные не приведены). Образование широкой линии является следствием того, что в образце NiCuSi\_0 металлические частицы имеют неправильную форму и достаточно большой размер (около 50 нм), которые в конечном счете образуют агломераты (рис. 4.9 (а)), что приводит к сильным межчастичным диполь-дипольным взаимодействиям и к увеличению эффективной магнитной анизотропии данного образца.

В спектре образца NiCuSi\_10 присутствует широкая линия с шириной  $\Delta H_{p-p} = 1925$  Э (рис. 4.10 (а)), характерной для ферромагнитных частиц никеля [187]. Кривые резонансного поглощения образцов NiCuSi\_30 и NiCuSi\_50 имеют схожую форму и близкую ширину линии  $\Delta H_{p-p}$ , значение которой уменьшается при увеличении содержания  $\text{SiO}_2$  от 1253 до 1193 Э для образцов NiCuSi\_30 и NiCuSi\_50 соответственно (рис. 4.10 (б), 4.10 (в)). Спектр образца NiCuSi\_80 значительно отличается от всех остальных наличием узкой суперпарамагнитной компоненты с шириной  $\Delta H_{p-p} = 629$  Э, которая наблюдается на фоне линии резонансного поглощения. Помимо узкой компоненты спектр образца NiCuSi\_80 отличается наличием заметной анизотропии линии резонансного поглощения.

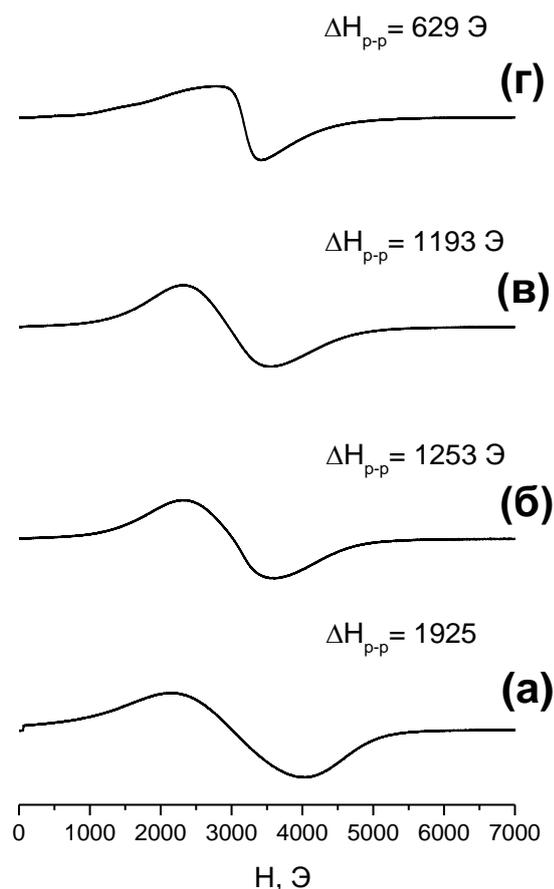


Рисунок 4.10. Спектры ФМР образцов с разным содержанием  $\text{SiO}_2$  после восстановления в атмосфере водорода при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ : а) – NiCuSi\_10; б) – NiCuSi\_30; в) – NiCuSi\_50; г) – NiCuSi\_80. Температура регистрации спектров – комнатная.

Наблюдаемое уменьшение ширины линии  $\Delta H_{p-p}$  в резонансных спектрах образцов при повышении содержания  $\text{SiO}_2$  является следствием уменьшения размера ферромагнитных металлических частиц. Известно, что при уменьшении размера происходит уменьшение магнитной анизотропии и, как результат, сужение линии ферромагнитного резонансного поглощения [188]. Одновременное наличие широких и узких компонент в спектре резонансного поглощения образца NiCuSi\_80 указывает на одновременное присутствие в нём мелких частиц с размерами менее 4 нм и крупных частиц с размерами более 7 нм [188], которые, в принципе, могут представлять собой агрегаты исходных более мелких частиц: за образование широкой линии ответственны крупные металлические частицы, тогда как за узкую суперпарамагнитную компоненту с шириной линии  $\Delta H_{p-p} = 629\text{ Э}$  отвечают мелкие частицы. Таким образом, метод ФМР

указывает на наличие в образце NiCuSi\_80 малых частиц, что дополняет информацию, полученную ранее другими методами (рис. 4.8 (д)).

#### **4.2. Вода как соразтворитель – эффективный инструмент получения биметаллических Ni-Cu-содержащих систем со структурой твердого раствора без фазового расслоения**

Строение и свойства дисперсных систем, полученных методом SAS, зависят от большого количества параметров синтеза, которые зачастую достаточно трудно контролировать в полной мере. В связи с этим даже незначительные изменения в условиях проведения процесса диспергирования (давление, температура, скорость подачи растворов, диаметр и форма сопла и др.) или в составе раствора (добавки ПАВ или соразтворителей) могут приводить к сильным изменениям строения, текстурных и размерных характеристик получаемых дисперсных систем.

В данном разделе изложены результаты детального исследования влияния содержания воды в растворе ацетатных солей-предшественников на фазовый состав и морфологию биметаллических Ni-Cu-содержащих систем, полученных с использованием метода осаждения в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>.

##### **4.2.1. Влияние воды как соразтворителя на морфологию и строение ацетатных и оксидных Ni-Cu-содержащих систем**

На рисунке 4.11 представлены фотографии сканирующей электронной микроскопии образцов, полученных после диспергирования методом SAS из растворов солей-предшественников с разным содержанием в них воды. В данном разделе образцы обозначены как Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>x</sub>, где x – объемный % воды в метанольном растворе солей предшественников. Видно, что образец Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>0</sub>, приготовленный без добавок воды (рис. 4.11 (а)), а также образец Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>3</sub>, содержащий 3 % воды в исходном метанольном растворе ацетатной соли-предшественника (рис. 4.11 (б)), имеют схожее строение и состоят из сросших между собой сферических частиц с размером не более 400 нм, которые, в свою очередь, образуют губчатую разветвленную структуру. Такая морфология, как уже отмечалось выше, является типичной для дисперсных систем, получаемых методом SAS [100,145].

Добавление уже 5 % воды приводит к значительным изменениям в морфологии получаемых частиц. Так, в образце Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_5 значительно возрастает число изолированных (не связанных друг с другом) сферических частиц (рис. 4.11 (в)), а также наблюдается небольшое увеличение общего размера частиц до 500 нм и более. Образец Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_7 состоит из сферических частиц с широким распределением по размерам – от 200 нм до 10 мкм. Образец Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_9 состоит из сросшихся между собой сферических частиц, как в образцах Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_0 и Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_3 (рис. 4.11 (д)), которые, в свою очередь, формируют вторичные, более крупные агрегаты с размером более 50 мкм. Эти агрегаты имеют полое строение (рис. 4.11 (е)).

Наблюдаемые изменения морфологии дисперсных систем, полученных диспергированием образцов с разным содержанием воды в спиртовом растворе предшественников, можно связать с изменением механизма формирования твердых частиц. Действительно, на примерах смеси ацетатов меди и марганца [129], а также ацетата кобальта [134] обнаружено, что добавление 5 % воды приводит к образованию изолированных агрегатов частиц, размер которых увеличивается с увеличением содержания воды.

Показано [129], что введение добавок воды приводит к возникновению дополнительного поверхностного натяжения в системе «растворитель–СО<sub>2</sub>», и механизм осаждения из однофазного «gas-like» механизма переходит в двухфазный механизм, т.е. из-за диффузионного ограничения проникновения СО<sub>2</sub> внутрь образовавшейся капли и, соответственно, увеличения времени образования зародышей формируются большие частицы вторичной морфологии по форме капли, но полые внутри.

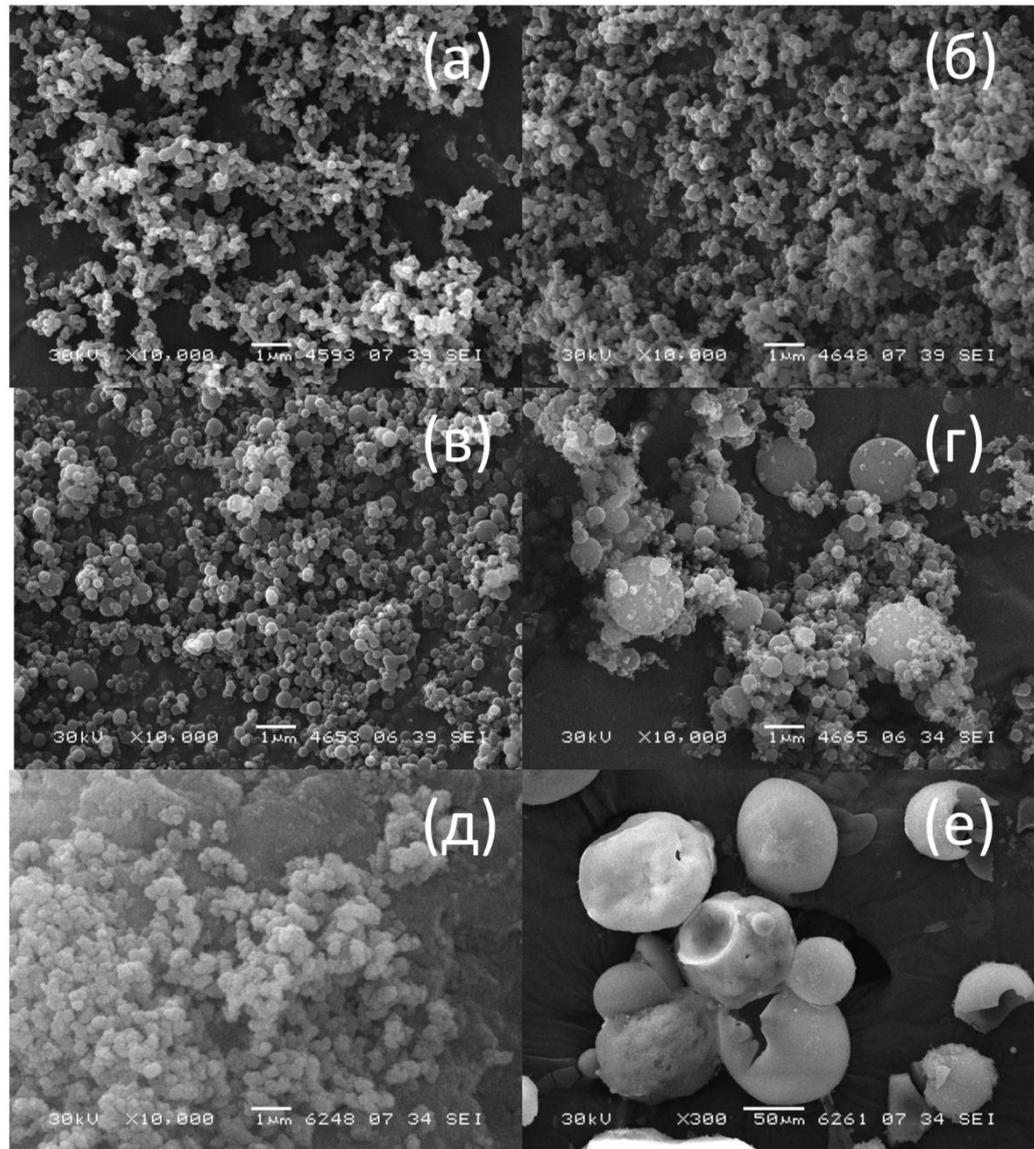


Рисунок 4.11. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии образцов предшественников Ni–Cu систем после диспергирования SAS: а) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_0$ ; б) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_3$ ; в) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_5$ ; г) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_7$ ; д), е) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_9$ .

На рисунке 4.12 приведены ИК спектры образцов, полученных диспергированием в среде сверхкритического диоксида углерода. Видно, что при увеличении содержания воды в исходном растворе, после диспергирования в образцах происходит рост интенсивности полос поглощения при  $1570\text{ см}^{-1}$  и  $1420\text{ см}^{-1}$  относительно полосы  $1500\text{ см}^{-1}$ . Известно, что полосы при  $1570\text{ см}^{-1}$  и  $1420\text{ см}^{-1}$  соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям карбонильной связи [136], а полоса  $1500\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям карбонатной связи.

Это означает, что повышение концентрации воды в ацетатном растворе приводит к тому, что вода начинает обратимо связываться с  $\text{CO}_2$ , давая угольную кислоту:  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3$ . Далее угольная кислота может реагировать с предшественниками, образуя карбонаты или гидрокарбонаты никеля и/или меди, т.е. увеличивая содержание карбонатной фазы в образце. Похожие результаты, демонстрирующие образование карбонатной фазы при добавлении воды в раствор для диспергирования, получены в работах [129,134] при диспергировании ацетатов меди, марганца и кобальта. Следовательно, при увеличении содержания воды интенсивность «ацетатных полос» должна уменьшаться относительно интенсивности «полосы карбонатной группы».

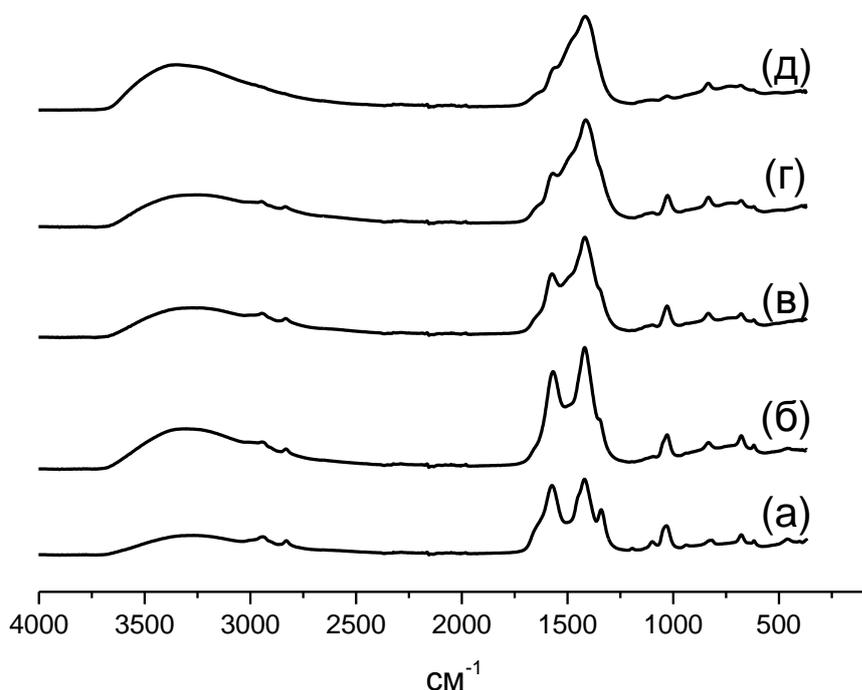


Рисунок 4.12. ИК спектры образцов предшественников Ni–Cu систем после диспергирования SAS: а) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_0$ ; б) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_3$ ; в) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_5$ ; г) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_7$ ; д) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_9$ .

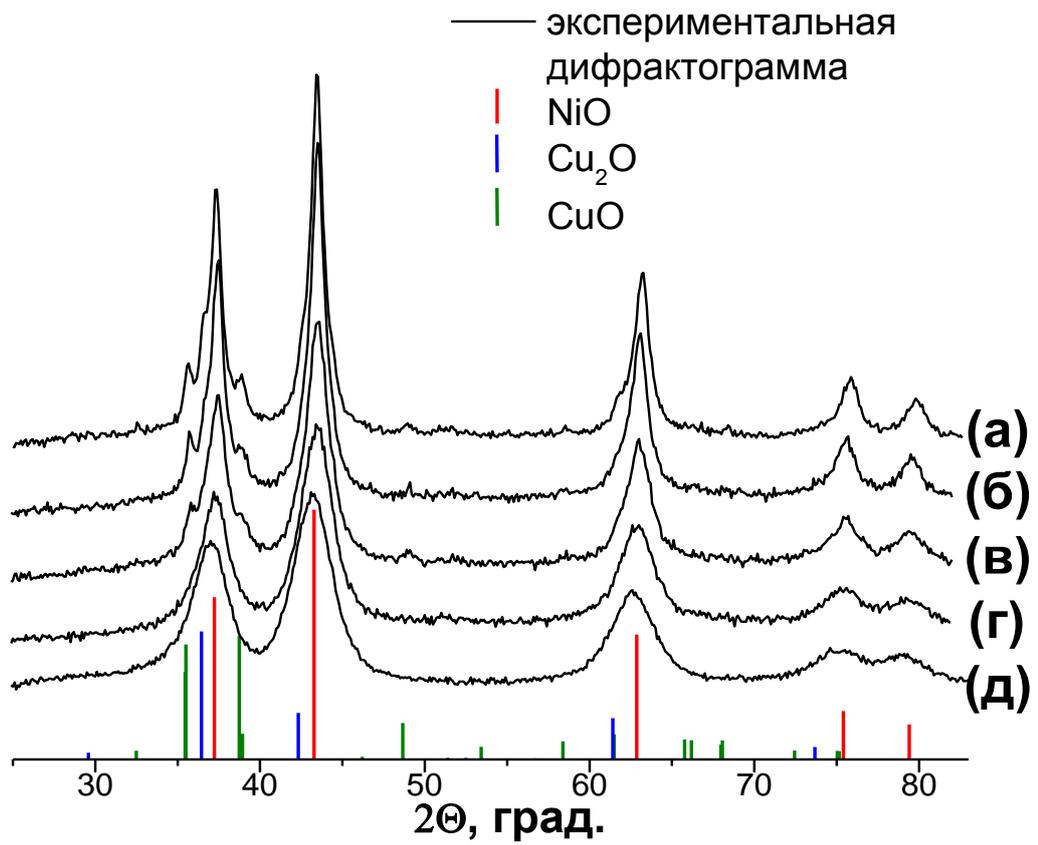


Рисунок 4.13. Рентгенограмма образцов с разным содержанием воды после прокаливания при 300 °С на воздухе: а) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_0$ ; б) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_3$ ; в) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_5$ ; г) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_7$ ; д) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_9$ .

Таблица 4.2. Параметры кристаллической решетки и  $D_{PDF}$  для прокаленных образцов  $Ni_{79}Cu_{21}AQ_x$ .

Образец	NiO		CuO	Cu <sub>2</sub> O
	Параметр кристаллической решетки, Å	ОКР, нм	ОКР, нм	ОКР, нм
Ni <sub>79</sub> Cu <sub>21</sub> AQ_0	4.182±0.001	10.5±0.5	18.5±0.5	18.5±0.5
Ni <sub>79</sub> Cu <sub>21</sub> AQ_3	4.183±0.001	9.5±0.5	18.0±0.5	16.5±0.5
Ni <sub>79</sub> Cu <sub>21</sub> AQ_5	4.185±0.001	5.8±0.5	16.5±0.5	–
Ni <sub>79</sub> Cu <sub>21</sub> AQ_7	4.188±0.001	4.0±0.5	–	–
Ni <sub>79</sub> Cu <sub>21</sub> AQ_9	4.194±0.001	3.2±0.5	–	–

Рентгеноструктурные данные (рис. 4.13) о прокаленных Ni–Cu системах, полученных при различном содержании воды в исходном растворе, суммированы в таблице 4.2. Видно, что в образцах Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_0, Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_3 и Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_5 присутствуют фазы NiO (PDF № 047-1049), Cu<sub>2</sub>O (PDF № 005-0667) и CuO (PDF № 045-0937), тогда как в образцах Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_7 и Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_9 наблюдается лишь фаза NiO. Параметр кристаллической решетки NiO для всех полученных образцов увеличен по сравнению со стандартным значением  $a = 4.176 \text{ Å}$  для стехиометрического массивного NiO. Увеличение содержания воды в исходном растворе приводит к увеличению этого параметра кристаллической решетки с 4.182 до 4.194 Å, а также к уменьшению размеров ОКР кристаллитов фазы NiO от 10.5 нм (для образца Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_0) до 3.2 нм для (образца Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_9).

Увеличение параметра кристаллической решетки NiO может быть вызвано как внедрением ионов меди в ее структуру и образованием твердого раствора Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O [184], так и размерным эффектом, при котором кристаллическая решетка искажается из-за образования напряжений в частицах с размерами менее 5 нм [189]. По данным работы [184] значение  $a = 4.188 \text{ Å}$  параметра кристаллической решетки образца Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_7 очень хорошо описывается образованием твердого раствора с составом Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>O. Образец Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_9 имеет параметр кристаллической решетки, равный  $a = 4.194 \text{ Å}$ ,

т.е. сильно увеличен для твердого раствора с таким составом. Вероятно, такое увеличение параметра кристаллической решетки связано как с образованием твердого раствора  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{O}$ , так и с размерным эффектом [184], поскольку ОКР NiO составляет 3.2 нм.

Наблюдаемый эффект уменьшения размеров кристаллитов оксидных фаз можно дополнительно объяснить термическим разложением фазы карбоната, которое, в отличие от разложения ацетата, происходит эндотермически. Эндотермический процесс не приводит к локальному перегреву и спеканию частиц, в результате чего образуются более дисперсные оксидные частицы. Похожее влияние воды с одновременным уменьшением размеров кристаллитов наблюдалось при синтезе Cu–Mn оксидных систем [129]. Детальный механизм, по которому молекулы воды способствуют встраиванию меди в кристаллическую решетку NiO, до конца не ясен. Возможно, смешивание неорганических карбонатных солей может происходить эффективнее, чем органических ацетатов, вследствие чего разложение хорошо перемешанных солей приводит к образованию смешанного оксида  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  без фазового расслоения на отдельные оксиды.

На рисунке 4.14 представлены данные по удельной площади поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  прокаленных оксидных Ni–Cu систем, полученных методом SAS при разном содержании воды в исходном спиртовом растворе. Повышение содержания воды приводит к значительному увеличению  $S_{\text{ВЕТ}}$ . Так, для образца  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_0$  удельная площадь поверхности составляет  $74 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для образца  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_9$  она возрастает до  $240 \text{ м}^2/\text{г}$ . Наблюдаемый рост удельной площади поверхности хорошо согласуется с данными РФА: уменьшение размеров частиц влечёт рост  $S_{\text{ВЕТ}}$ .

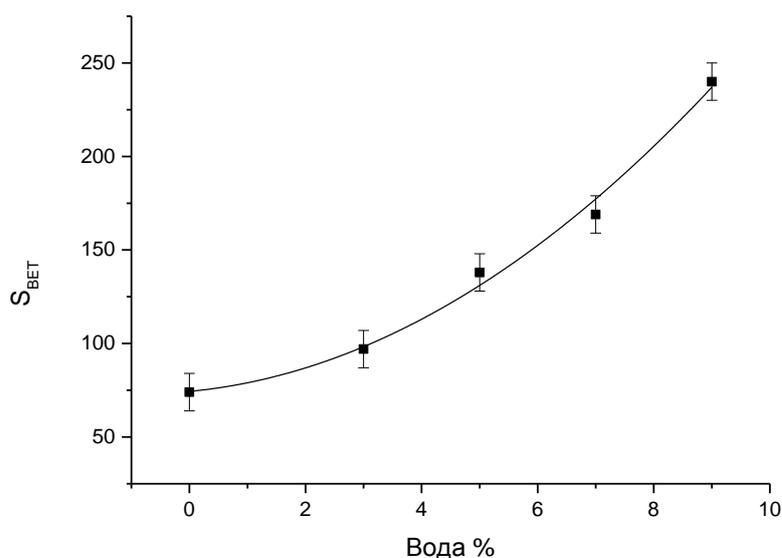


Рисунок 4.14. Удельная площадь поверхности  $S_{\text{BET}}$  для Ni–Cu образцов после прокаливании при 300 °С на воздухе при разном содержании воды в исходном растворе.

#### 4.2.2. Влияние воды как соразтворителя на морфологию и строение металлических Ni–Cu-содержащих систем, полученных осаждением в СК- $\text{CO}_2$

На рисунке 4.15 представлены дифракционные картины восстановленных образцов. Во всех образцах превалирующей фазой является металлический никель Ni (PDF № 04-0850). Значения параметров решетки Ni значительно увеличены по сравнению со стандартным значением  $a = 3.523 \text{ \AA}$  (таблица 4.3). Это увеличение обусловлено образованием обогащенного никелем твердого раствора замещения  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$  [175]. В образцах Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_0 и Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ\_3 дополнительно зафиксирована фаза металлической меди Cu (PDF № 04-0836). Для меди некоторые параметры решетки (таблица 4.3) имеют меньшие значения по сравнению со стандартным значением  $a = 3.615 \text{ \AA}$ . Наблюдаемое уменьшение указывает на образование обогащенного медью твердого раствора замещения  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ .

С увеличением количества добавленной воды наблюдается постепенное увеличение параметра кристаллической решетки фазы Ni, что в свою очередь указывает на увеличение содержания меди в твердом растворе Ni. Состав твердого раствора  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$  для образцов определялся по правилу Vegarda [175], где  $x$  – доля меди увеличивается с 17 до 21.5 атом. % (таблица 4.3). Одновременно наблюдается

уменьшение количества металлической фазы меди до её полного исчезновения. В образцах  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_7$  и  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_9$  зафиксирован только никель-обогащенный твердый раствор, содержащий 21.5 атом. % меди.

Полученные при исследовании оксидных и металлических систем данные РФА указывают на то, что восстановление однородных твердых оксидных растворов состава  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  приводит к образованию монофазного твердого раствора состава  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$  (образцы  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_7$  и  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_9$ ), тогда как наличие фазового расслоения в оксидных системах после прокаливания приводит к образованию двух фаз (образцы  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_0$  и  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_3$ ) или твердого раствора, где медь не полностью внедряется в кристаллическую решетку металлического никеля ( $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_5$ ). Полученные результаты согласуются с литературными данными [190] по синтезу смешанных оксидных  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}$  систем, которые получены достаточно сложным золь-гель методом с использованием дополнительных стабилизирующих добавок (гидразин гидрат, лимонная кислота) и затем восстановлены с образованием твердого раствора  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ .

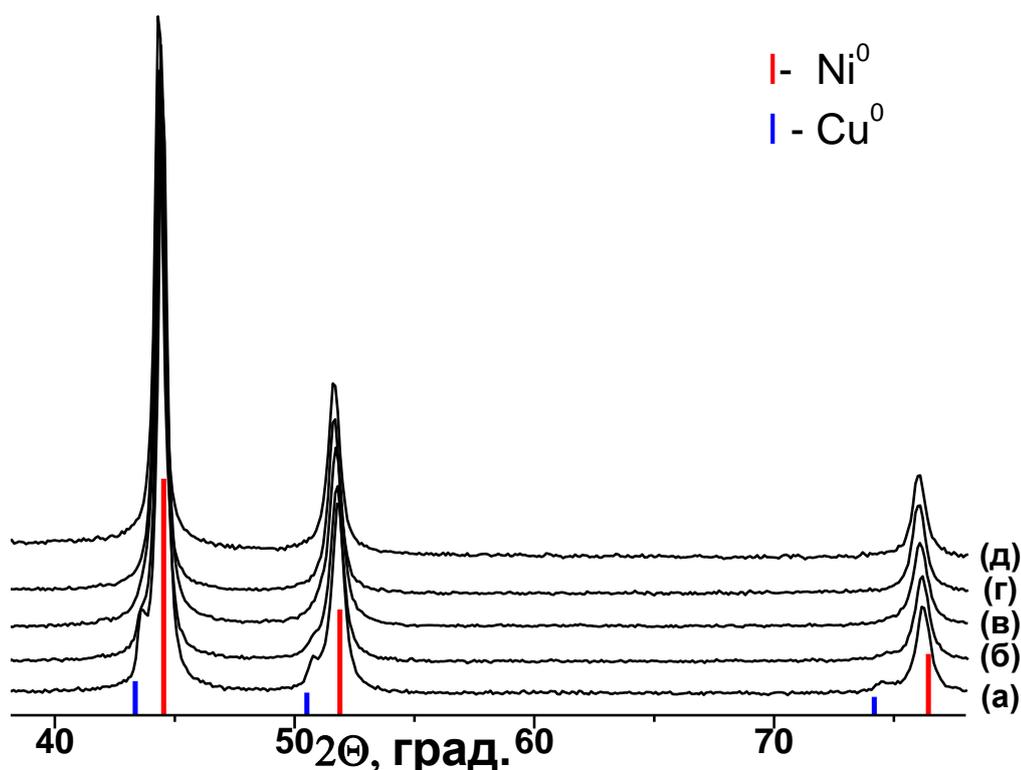
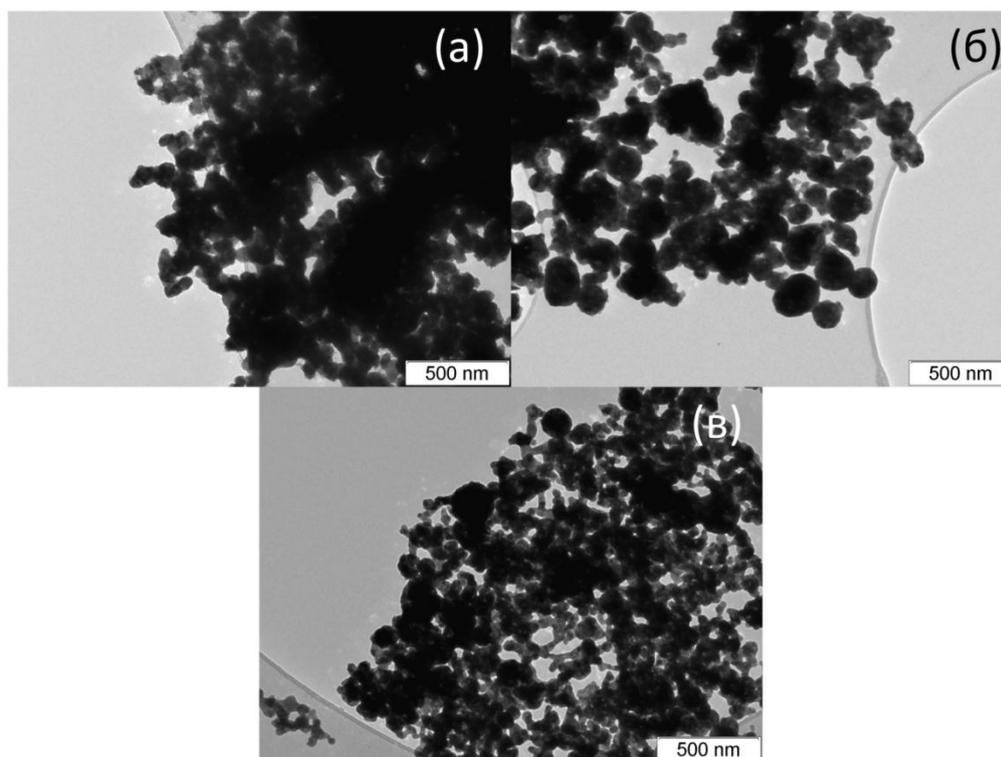


Рисунок 4.15. Рентгенограммы образцов после восстановления при 350 °С в токе водорода: а) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_0$ ; б) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_3$ ; в) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_5$ ; г) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_7$ ; д) –  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_9$ .

Таблица 4.3. Параметры кристаллической решетки, ОКР и состав твердых растворов восстановленных образцов Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>x</sub>.

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

Рисунок 4.16. Микрофотографии ПЭМ Ni,Cu-содержащих образцов после восстановления 350 °С в токе водорода: а) – Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>0</sub>; б) – Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>5</sub>; в) – Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>9</sub>.



Морфология образцов Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>0</sub>, Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>3</sub> и Ni<sub>79</sub>Cu<sub>21</sub>AQ<sub>9</sub> после восстановления в H<sub>2</sub> представлена на микрофотографиях ПЭМ (рис. 4.16). Образец

$\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_0$  (рис. 4.16 (а)) состоит из частиц, сросшихся между собой и образовавших разветвленную структуру, аналогичную структуре предшественника (рис. 4.11 (а)). Размеры металлических частиц в образце  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_0$  после восстановления меньше, чем размеры предшественников, и не превышают 200 нм. Образец  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_5$  состоит в основном из изолированных сферических частиц с размерами менее 400 нм, что согласуется с морфологией предшественников, которые состояли в большей степени из сферических изолированных частиц (рис. 4.11 (в)). Морфология образца  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_9$  имеет схожие черты как с образцом  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_0$ , так и с образцом  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_5$ . Разветвленные сросшиеся между собой частицы сочетают в своей сетке чуть более крупные сферические частицы. В образце  $\text{Ni}_{79}\text{Cu}_{21}\text{AQ}_9$  не удалось обнаружить следов крупных вторичных агломератов с размерами 50 мкм и более (рис. 4.11 (е)). Вероятно, вторичные агломераты разрушились на стадиях прокаливания или восстановления. Таким образом, анализ морфологии ацетатных частиц, полученных после осаждения SAS, и металлических частиц, полученных после прокаливания и восстановления, позволяет сделать вывод, что строение Ni–Cu содержащих систем во многом определяется морфологией образцов, полученных на стадии диспергирования в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Эта морфология сохраняется практически неизменной в ходе восстановления в токе газообразного водорода при температуре 350 °С.

Таким образом, мы наглядно продемонстрировали, что введение добавок воды в исходный метанольный раствор ацетатных солей способствует образованию фазы карбоната, разложение которого также приводит к образованию смешанного оксида  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ . Дальнейшее восстановление биметаллических систем с фазой карбоната позволяет получить твердый раствор состава  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$  без фазового расслоения и образования отдельных обогащенных фаз металлического никеля или меди. Дополнительно такой приём позволил значительно уменьшить размер оксидных кристаллитов NiO и, как следствие, увеличить удельную площадь поверхности полученной оксидной системы. Выявленные закономерности могут быть использованы для синтеза Ni–Cu систем с заданной структурой, текстурными и размерными характеристиками для множества практических приложений. В частности, используя подход, развитый нами ранее [157], можно получать высоконаполненные многокомпонентные высокодисперсные металлические катализаторы, стабилизированные в оксидной матрице, с размером металлических частиц в несколько

нанометров. В приложении 2 представлены данные по каталитической активности систем Ni-Cu-SiO<sub>2</sub> (с различным относительным содержанием Ni и Cu) в реакции гидродезоксигенации анизола. Показано, что предложенные в работе подходы (совместное осаждение предшественников металлов с золом и использование воды как соразтворителя) позволяют получать активные гетерогенные катализаторы (см. приложение 2).

## Глава 5. Сравнительное исследование методом ферромагнитного резонанса процесса восстановления Со-содержащих катализаторов Фишера–Тропша в среде сверхкритического изопропанола и водорода

На сегодняшний день в открытой литературе практически отсутствует описание результатов научных исследований, связанных с изучением в режиме *in situ* процессов восстановления активной фазы нанесенных металлических катализаторов в сверхкритических средах. На наш взгляд это обусловлено, в первую очередь, недостатком адекватных методов исследования и подходов, которые позволяли бы изучать процесс формирования наноразмерной активной фазы нанесенных катализаторов и её эволюцию в сверхкритических средах. Ситуация дополнительно осложняется тем, что на начальных стадиях формирования активной фазы катализаторов, когда в нанесенных наночастицах отсутствует дальний порядок, рентгенофазовый анализ не позволяет однозначно определить структуру активного компонента [191,192].

Исследователи сталкиваются с аналогичными трудностями при определении начала образования активной фазы в нанесенных металлических катализаторах в ходе стандартного восстановления в токе газообразного водорода. Такие распространенные и широко применяемые методы исследования, как термогравиметрия, температурно-программируемое восстановление и РФА в режиме *in situ* не обладают достаточной чувствительностью при работе с малыми объектами или недостаточно информативны.

Известно, что даже сверхмалые изменения структуры наночастиц (часто – за пределами чувствительности традиционных рентгеноструктурных методов исследования) могут приводить к существенным изменениям их магнитных и магниторезонансных свойств [193]. В связи с этим изучение магнитных свойств может дать уникальную информацию о строении наночастиц, недоступную другим методам исследования.

В последнее время в мире заметно возрос интерес к возможностям ферромагнитного резонанса (ФМР) для исследования физико-химических процессов, что произошло благодаря серьёзному прогрессу в развитии аппаратных возможностей применения метода ФМР в режиме *in situ*, в том числе при повышенных температурах и давлениях [194]. Высокая чувствительность метода ФМР позволяет преодолеть ограничения, обусловленные сравнительно низкой концентрацией активного

компонента, и изучать в режиме *in situ* начальные стадии формирования и эволюции каталитических систем, активную фазу которых составляют металлические наночастицы с сильным электронным обменным взаимодействием [195–197].

В данном разделе описаны результаты исследования методом ФМР процесса восстановления кобальт-содержащих катализаторов процесса Фишера–Тропша в среде сверхкритического изопропанола в сравнении с традиционным процессом восстановления в газообразном водороде.

На рисунке 5.1 изображены спектры ФМР, полученные в режиме *in situ* при восстановлении образца катализатора процесса Фишера–Тропша, содержащего 24.6 % кобальта, нанесенного на  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при разных температурах. При температурах восстановления ниже  $320\text{ }^\circ\text{C}$  в спектрах ферромагнитного резонанса не наблюдается заметного поглощения, что говорит об отсутствии фазы металлического кобальта. При  $T = 320\text{ }^\circ\text{C}$  в спектре ФМР (рис. 5.1 (а)) появляется сигнал резонансного поглощения с шириной линии  $\Delta H_{p-p} = 470 \pm 10\text{ Э}$  и  $g$ -фактором  $2.12 \pm 0.01$ . При температурах  $340\text{ }^\circ\text{C}$  и  $360\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 5.1 (б) и 5.1 (в)) наблюдается увеличение интенсивности сигнала резонансного поглощения, однако значительного изменения формы и ширины линии при этом не происходит.

При температуре  $390\text{ }^\circ\text{C}$ , помимо линии поглощения с шириной  $\Delta H_{p-p} \sim 470\text{ Э}$ , в спектре отчетливо наблюдается более широкое резонансное поглощение с  $\Delta H_{p-p} > 1000\text{ Э}$  (рис. 5.1 (г)). При повышении температуры до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается одновременный рост интенсивности более широкой компоненты, при этом изменения интенсивности и формы более узкого резонансного сигнала практически не происходит (рис. 5.1 (д)). Дальнейшее повышение температуры восстановления катализатора до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к сильному (на три порядка) росту интенсивности широкой составляющей, на фоне которой более узкая составляющая спектра становится практически незаметной (рис. 5.1 (е)).

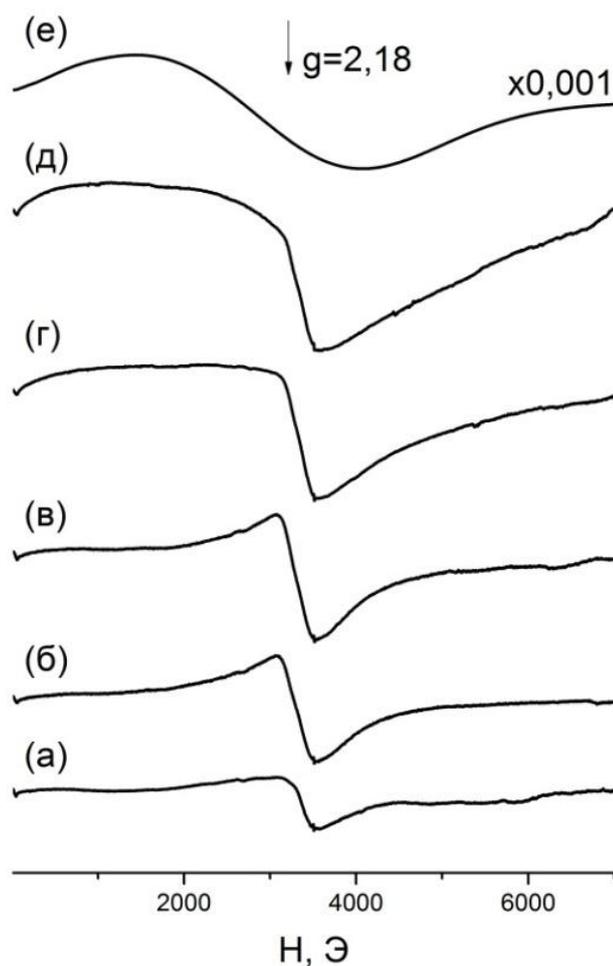


Рисунок 5.1. Спектры ФМР, полученные *in situ* при восстановлении образца, содержащего 24.6 % кобальта, в токе водорода: а) – 320 °С; б) – 340 °С; в) – 360 °С; г) – 390 °С; д) – 400 °С; е) – 500 °С (спектр уменьшен в 1000 раз). Задержка между регистрацией спектров составляла около 3 минут после достижения заданной температуры.

Полученные ранее результаты исследования *in situ* процесса образования активной фазы кобальт-содержащих катализаторов синтеза Фишера–Тропша методами рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальной термogrавиметрии (ДТГ) показали, что восстановление оксидных предшественников кобальт-содержащих частиц происходит последовательно в две стадии [198,199]: восстановление шпинельного оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до  $\text{CoO}$ , которое протекает в температурном интервале  $\sim 150\text{--}350$  °С, и дальнейшее восстановление  $\text{CoO}$  до металлического кобальта при температурах от 450 °С до 700 °С.

Интенсивность резонансного поглощения с шириной линии  $\Delta H_{p-p} > 1000$  Э и её резкий рост в узком интервале температур характерны для образования ферромагнитных частиц [195–197]. Следовательно, наблюдаемый в спектрах ФМР широкий сигнал резонансного поглощения можно отнести к ферромагнитным частицам металлического кобальта, образование которых начинается при температурах  $\sim 390$  °С. Следует отметить, что малоинтенсивное поглощение в образце катализатора, содержащего 24.6 вес. % кобальта, наблюдаемое при более низких температурах  $T < 390$  °С и имеющее характерную ширину линии  $\Delta H_{p-p} = 470$  Э и  $g = 2.12 \pm 0.01$ , отличается значением g-фактора от металлического кобальта ( $g = 2.18$ , [200]). По всей видимости, это обусловлено присутствием в образце Fe-содержащих примесей, восстановление которых протекает также при более низких температурах.

Таким образом, согласно данным ФМР, восстановление оксидных кобальт-содержащих частиц до металлического состояния в среде газообразного водорода в катализаторах Фишера–Тропша начинается при температурах  $\sim 360$  °С, что существенно ниже температуры формирования металлических частиц активной фазы ( $T \sim 450$  °С), полученной из данных РФА и ДТГ. Ещё раз обратим внимание на тот факт, что фиксация начальной стадии образования металлических частиц кобальта в образце катализатора Фишера-Тропша стала возможной благодаря уникальной чувствительности метода ФМР, которая при прочих равных условиях на 3 порядка выше чувствительности метода ЭПР [201].

Температура перехода изопропанола в сверхкритическое состояние составляет 236 °С, что позволяет проводить реакцию восстановления оксидных предшественников кобальт-содержащих катализаторов в среде сверхкритического изопропанола при меньших температурах, чем при восстановлении в среде водорода. Также следует отметить, что критическая температура ацетона – продукта реакции, получаемого окислением изопропанола, составляет 235 °С, и следовательно ацетон при данных условиях также находится в сверхкритическом состоянии. Таким образом, образование ацетона не приводит к значительным изменениям в фазовом равновесии, и реакция протекает в сверхкритических условиях.

На рисунке 5.2 представлены спектры ФМР образца содержащего 24.6 вес % кобальта при разных временах его восстановления в среде сверхкритического изопропанола при  $T_{\text{восст}} = 245$  °С. На рисунке 5.2 также приведены результаты

моделирования спектров ФМР наночастиц кобальта с использованием подхода, предложенного де Биаси [202] и развитого Бергером [203] для частиц, проявляющих суперпарамагнитное поведение. При расчете спектров использовали известные данные о магнитной кристаллографической анизотропии наночастиц кобальта:  $K_a = 0.73 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup> [204]. Варьируемым параметром являлся размер частиц, форму которых описывали эллипсоидом вращения с небольшой анизотропией. Проведенное моделирование спектров позволило получить данные о характерном размере частиц кобальта в образце катализатора Фишера-Тропша (рис. 5.2).

Уже через десять минут реакции в спектре ФМР образца регистрируется широкая симметричная линия поглощения в районе g-фактора  $2.18 \pm 0.01$  с шириной  $\Delta H_{p-p} = 1110 \pm 10$  Э (рис. 5.2 (б)). Наилучшего соответствия спектра расчетным данным удалось достичь, принимая средний размер частиц кобальта в образце равным  $\sim 7$  нм. В ходе дальнейшего восстановления линия резонансного поглощения сдвигается в сторону слабых магнитных полей, при этом она становится более интенсивной и приобретает анизотропную форму. Одновременно происходит рост ширины линии  $\Delta H_{p-p}$  (рис. 5.2 (в) и 5.2 (г)) и увеличение наблюдаемого g-фактора до значения  $2.36 \pm 0.01$ . Согласно литературным данным [205], увеличение анизотропии, эффективного g-фактора и интенсивности линии поглощения ФМР свидетельствует об усилении магнитной анизотропии ферромагнитных частиц кобальта, которая связана, в первую очередь, с увеличением их размера в процессе восстановления в среде сверхкритического изопропанола. Действительно, в этом случае моделирование тоже указывает на образование частиц с характерным размером  $\sim 18$  нм и более. Дополнительное поглощение, наблюдаемое в экспериментальном спектре в слабых полях, указывает на дальнейший рост размера частиц, поглощение которых уже не может быть описано в рамках классического суперпарамагнитного поведения [202,203].

Анализ экспериментальных и расчетных спектров ФМР и их сопоставление с известными литературными данными [200] позволяет сделать вывод, что наблюдаемый нами спектр ФМР на начальном этапе восстановления (рис. 5.2 (а)) следует отнести к суперпарамагнитным наночастицам кобальта, размер которых составляет около 2 нм [200]. Следует отметить, что метод РФА при столь малых размерах не дает информации о наличии фазы металлического кобальта в образце из-за уширения рефлексов дисперсной металлической фазы.

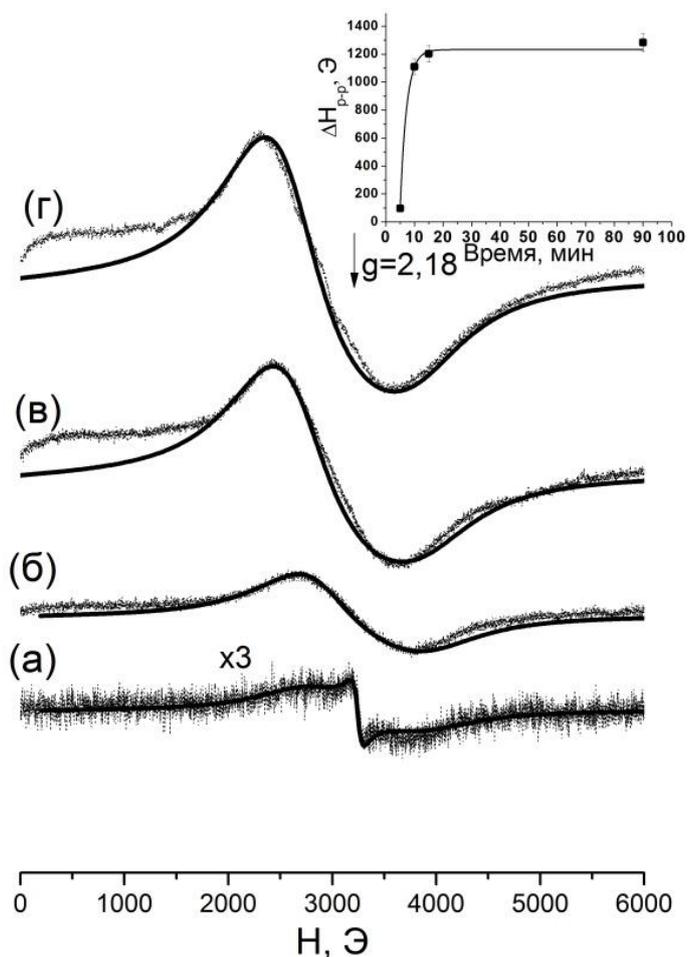


Рисунок 5.2. Спектры ФМР, полученные при восстановлении образца, содержащего 24.6 % кобальта, в среде сверхкритического изопропанола ( $T_{\text{восст}} = 245 \text{ }^\circ\text{C}$ ): а) – 5 мин (увеличен в 3 раза); б) – 10 мин; в) – 15 мин; г) – 90 мин. Сплошной жирной линией показаны расчётные спектры для частиц кобальта с размером: а) – 2 нм + 7 нм; б) – 7 нм; в) – 18 нм; г) – 18 нм. На вставке приведена зависимость пиковой ширины наблюдаемой линии поглощения ФМР ( $\Delta H_{p-p}$ ) от времени восстановления. Температура регистрации спектров –  $T_{\text{рег}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Таким образом, использование сверхкритического изопропанола позволяет получать высокодисперсные металлические частицы кобальта, нанесенные на оксид алюминия, а подбор условий проведения процесса (время восстановления, температура, давление и др.) дает возможность остановить рост металлических частиц и приводит к формированию систем с узким распределением частиц по размерам, что еще раз подтверждает перспективность использования сверхкритических флюидных технологий для синтеза функциональных материалов.

## Заключение

Технологии, использующие сверхкритическое состояние вещества, открывают широкие перспективы для синтеза различных функциональных материалов, включая такие сложные системы, как гетерогенные катализаторы, строение и свойства которых обеспечивают высокую эффективность подавляющего большинства химических процессов. Использование сверхкритических флюидных технологий может стать основой многих технологий синтеза материалов, которые обладают уникальными свойствами, не типичными для систем, полученных с использованием традиционных методов синтеза.

В данной работе сделан вклад в развитие научно-обоснованных подходов синтеза систем, востребованных для гетерогенных каталитических процессов. В частности, нами впервые предложен метод осаждения частиц стабильных золь в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  для создания оксидных носителей гетерогенных катализаторов. Развитие предложенных подходов, в частности, совместного осаждения солей металлов и золь оксида  $\text{SiO}_2$  в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  (SAS) как предшественников металлических частиц и стабилизирующей оксидной матрицы, позволили разработать подходы к синтезу моно- и биметаллических (Ni-Cu) катализаторов с различным содержанием активной фазы. При варьировании содержания золя  $\text{SiO}_2$  от 10 до 80 вес. % в образце удается уменьшить характерный размер металлических частиц от 20 до 3 нм.

Полученные данные свидетельствуют о том, что предложенные методы и подходы совместного осаждения частиц золь и соединений предшественников металлов в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  позволяют получать широкий круг нанесенных гетерогенных катализаторов с различным составом как носителей, так и активной фазы, которые могут быть востребованы в различных каталитических процессах.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах [157,206,207]

## Полученные результаты и выводы

1. Впервые разработан метод осаждения частиц золей в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  как антирастворителя для получения дисперсного оксида алюминия и смешанных оксидов алюминия и кремния с различным мольным соотношением Al/Si. Показано, что при соотношении Al/Si 9/1, 7/3 и 1/1 полученные системы обладают развитой удельной поверхностью (более  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и сетью мезопор с узким распределением по размерам. Образец с мольным соотношением Al/Si = 9/1 демонстрирует высокую термическую стабильность, не образуя фазы корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) вплоть до  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  и сохраняя при этом высокую удельную поверхность ( $98 \text{ м}^2/\text{г}$ ).
2. Совместное осаждение частиц золя диоксида кремния с солями металлов в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  впервые использовано для синтеза биметаллических Ni-Cu-содержащих гетерогенных катализаторов. Показано, что введение  $\text{SiO}_2$  препятствует спеканию металлических частиц и увеличивает доступную удельную поверхность металлических частиц (до  $14,7 \text{ м}^2/\text{г}$  при 80 вес. %  $\text{SiO}_2$ ). Использование предложенного метода позволяет получать высоконаполненные металлические катализаторы с содержанием активной фазы 70 вес. % и характерным размером металлических частиц около 8 нм.
3. Изучено влияние воды (как соразтворителя) в растворе ацетатных предшественников (Ni, Cu) в метаноле на размерные и структурные характеристики Ni-Cu-содержащих металлических катализаторов, полученных методом осаждения в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Показано, что добавление воды позволяет регулировать фазовую однородность твердого раствора  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$  и предотвращать фазовое расслоение на отдельные Ni- или Cu-содержащие фазы.
4. Методом ферромагнитного резонанса (ФМР) в режиме *in situ* проведено сравнительное исследование восстановления Co-содержащих катализаторов процесса Фишера-Тропша в среде водорода и сверхкритического изопропанола. Показано, что восстановление Co-содержащих частиц в среде водорода начинает протекать при температурах  $\sim 360 \text{ }^\circ\text{C}$ , тогда как в среде сверхкритического изопропанола оно происходит при более низких температурах  $\sim 245 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этом на начальном этапе восстановления в среде сверхкритического изопропанола происходит образование суперпарамагнитных наночастиц кобальта с характерным размером  $\sim 2 \text{ нм}$ .

**Список работ, опубликованных по теме диссертации**

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

**Список цитируемой литературы**

1. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. Introduction to Catalysis // Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, – 2003. – P. 1–21.
2. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford: Oxford University Press, – 2000. 152 p.
3. Galkin A.A., Lunin V. V. Subcritical and supercritical water: a universal medium for chemical reactions // Russ. Chem. Rev. – 2005. – V. 74. – N. 1. – P. 21–35.
4. Darr J.A., Poliakoff M. New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids // Chem. Rev. – 1999. – V. 99. – N. 2. – P. 495–541.
5. Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reverón H., Garrabos Y., Cansell F. Review of supercritical fluids in inorganic materials science // J. Supercrit. Fluids. – 2006. – V. 38. – N. 2. – P. 242–251.
6. Reverchon E., Adami R. Nanomaterials and supercritical fluids // J. Supercrit. Fluids. – 2006. – V. 37. – N. 1. – P. 1–22.
7. Kondrat S.A., Taylor S.H. Chapter 7. Catalyst preparation using supercritical fluid precipitation // Catalysis. – 2014. – V. 26. – P. 218–248.
8. Kistler S.S. Coherent Expanded Aerogels // Rubber Chem. Technol. – 1932. – V. 5. – N. 4. – P. 600–603.
9. Tewari P.H., Hunt A.J., Lofftus K.D. Ambient-temperature supercritical drying of transparent silica aerogels // Mater. Lett. – 1985. – V. 3. – N. 9–10. – P. 363–367.
10. Maleki H., Durães L., Portugal A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies // J. Non. Cryst. Solids. – 2014. – V. 385. – P. 55–74.
11. Baetens R., Jelle B.P., Gustavsen A. Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review // Energy Build. Elsevier B.V., – 2011. – V. 43. – N. 4. – P. 761–769.
12. Kistler S.S., Swann S., Appel E.G. Aerogel Catalysts - Thoria: Preparation of Catalyst and Conversions of Organic Acids to Ketones // Ind. Eng. Chem. – 1934. – V. 26. – N. 4. – P. 388–391.
13. Maleki H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review // Chem. Eng. J. – 2016. – V. 300. – P. 98–118.
14. Plata D.L., Briones Y.J., Wolfe R.L., Carroll M.K., Bakrania S.D., Mandel S.G., Anderson A.M. Aerogel-platform optical sensors for oxygen gas // J. Non. Cryst. Solids.

- 2004. – V. 350. – P. 326–335.
15. Gibiat V., Lefeuvre O., Woignier T., Pelous J., Phalippou J. Acoustic properties and potential applications of silica aerogels // *J. Non. Cryst. Solids.* – 1995. – V. 186. – P. 244–255.
  16. Kirkbir F., Murata H., Meyers D., Chaudhuri S.R. Drying of aerogels in different solvents between atmospheric and supercritical pressures // *J. Non. Cryst. Solids.* – 1998. – V. 225. – P. 14–18.
  17. Veronovski A., Tkalec G., Knez Z., Novak Z. Characterisation of biodegradable pectin aerogels and their potential use as drug carriers // *Carbohydr. Polym.* – 2014. – V. 113. – P. 272–278.
  18. Petersen R.C., Matson D.W., Smith R.D. Rapid precipitation of low vapor pressure solids from supercritical fluid solutions: the formation of thin films and powders // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – N. 8. – P. 2100–2102.
  19. Matson D.W., Fulton J.L., Petersen R.C., Smith R.D. Rapid expansion of supercritical fluid solutions: solute formation of powders, thin films, and fibers // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1987. – V. 26. – N. 11. – P. 2298–2306.
  20. Petersen R.C., Matson D.W., Smith R.D. The formation of polymer fibers from the rapid expansion of supercritical fluid solutions // *Polym. Eng. Sci. Society of Plastics Engineers*, – 1987. – V. 27. – N. 22. – P. 1693–1697.
  21. Matson D.W., Petersen R.C., Smith R.D. Production of powders and films by the rapid expansion of supercritical solutions // *J. Mater. Sci.* – 1987. – V. 22. – N. 6. – P. 1919–1928.
  22. Tepper G., Levit N. Polymer deposition from supercritical solutions for sensing applications // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – V. 39. – N. 12. – P. 4445–4449.
  23. Fulton J.L., Deverman G.S., Yonker C.R., Grate J.W., Young J. De, McClain J.B. Thin fluoropolymer films and nanoparticle coatings from the rapid expansion of supercritical carbon dioxide solutions with electrostatic collection // *Polymer (Guildf).* – 2003. – V. 44. – N. 13. – P. 3627–3632.
  24. Sun Y.-P., Rollins H.W. Preparation of polymer-protected semiconductor nanoparticles through the rapid expansion of supercritical fluid solution // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 288. – N. 2–4. – P. 585–588.
  25. Hansen B.N., Hybertson B.M., Barkley R.M., Sievers R.E. Supercritical fluid transport-

- chemical deposition of films // *Chem. Mater.* – 1992. – V. 4. – N. 4. – P. 749–752.
26. Benedetti L., Bertucco A., Pallado P. Communication to the Editor Production of Micronic Particles of Carbon Dioxide // *Biotechnology.* – 1997. – V. 53. – N. 2. – P. 232–237.
  27. Mishima K., Matsuyama K., Taruta Y., Ezawa M., Ito Y., Nagatani M. Production of polyethylene glycol and polyoxyalkylenealkylphenyl ether microspheres using supercritical carbon dioxide // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1998. – V. 114. – P. 661–664.
  28. Sievers R.E., Karst U., Schaefer J.D., Stoldt C.R., Watkins B.A. Supercritical CO<sub>2</sub>-assisted nebulization for the production and administration of drugs // *J. Aerosol Sci.* – 1996. – V. 27. – N. 96. – P. S497–S498.
  29. Xu C., Watkins B.A., Sievers R.E., Jing X., Trowga P., Gibbons C.S., Vecht A. Submicron-sized spherical yttrium oxide based phosphors prepared by supercritical CO<sub>2</sub>-assisted aerosolization and pyrolysis // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 71. – N. 12. – P. 1643–1645.
  30. He W.Z., Suo Q.L., Jiang Z.H., A S., Hong H.L. Precipitation of ephedrine by SEDS process using a specially designed prefilming atomizer // *J. Supercrit. Fluids.* – 2004. – V. 31. – N. 1. – P. 101–110.
  31. Franceschi E., De Cesaro A.M., Feiten M., Ferreira S.R.S., Dariva C., Kunita M.H., Rubira A.F., Muniz E.C., Corazza M.L., Oliveira J.V. Precipitation of  $\beta$ -carotene and PHBV and co-precipitation from SEDS technique using supercritical CO<sub>2</sub> // *J. Supercrit. Fluids.* – 2008. – V. 47. – N. 2. – P. 259–269.
  32. Priamo W.L., De Cezaro A.M., Ferreira S.R.S., Oliveira J.V. Precipitation and encapsulation of  $\beta$ -carotene in PHBV using carbon dioxide as anti-solvent // *J. Supercrit. Fluids.* – 2010. – V. 54. – N. 1. – P. 103–109.
  33. Della Porta G., Falco N., Reverchon E. NSAID Drugs Release from Injectable Microspheres Produced by Supercritical Fluid Emulsion Extraction // *J. Pharm. Sci.* – 2010. – V. 99. – N. 3. – P. 1484–1499.
  34. Kluge J., Fusaro F., Mazzotti M., Muhrer G. Production of PLGA micro- and nanocomposites by supercritical fluid extraction of emulsions: II. Encapsulation of Ketoprofen // *J. Supercrit. Fluids.* – 2009. – V. 50. – N. 3. – P. 336–343.
  35. Lin C.S., Xu J.J., Ng K.M., Wibowo C., Luo K.Q. Encapsulation of a Low Aqueous Solubility Substance in a Biodegradable Polymer using Supercritical Fluid Extraction of

- Emulsion // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – P. 120618151913005.
36. Adschiri T., Kanazawa K., Arai K. Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of Boehmite Particles in Subcritical and Supercritical Water // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1992. – V. 75. – N. 9. – P. 2615–2618.
  37. Huang W. Hydrothermal synthesis and properties of terbium- or praseodymium-doped  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$  solid solutions // *Solid State Ionics.* – 1998. – V. 113–115. – N. 1–2. – P. 305–310.
  38. Cabanas A., Darr J.A., Poliakoff M., Lester E. A continuous and clean one-step synthesis of nano-particulate  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  solid solutions in near-critical water // *Chem. Commun.* – 2000. – N. 11. – P. 901–902.
  39. Shuk P., Greenblatt M., Croft M. Hydrothermal synthesis and properties of  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$  solid solutions // *J. Alloys Compd.* – 2000. – V. 303–304. – P. 465–471.
  40. Dikmen S., Shuk P., Greenblatt M. Hydrothermal synthesis and properties of  $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$  solid solutions // *Solid State Ionics.* – 1999. – V. 126. – N. 1–2. – P. 89–95.
  41. Demazeau G. Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials // *J. Mater. Chem.* – 1999. – V. 9. – N. 1. – P. 15–18.
  42. Weng X., Zhang J., Wu Z., Liu Y., Wang H., Darr J.A. Continuous syntheses of highly dispersed composite nanocatalysts via simultaneous co-precipitation in supercritical water // *Appl. Catal. B Environ.* – 2011. – V. 103. – N. 3–4. – P. 453–461.
  43. Weng X., Zhang J., Wu Z., Liu Y., Wang H., Darr J.A. Continuous hydrothermal syntheses of highly active composite nanocatalysts // *Green Chem.* – 2011. – V. 13. – N. 4. – P. 850.
  44. Zhang Z., Brown S., Goodall J.B.M., Weng X., Thompson K., Gong K., Kellici S., Clark R.J.H., Evans J.R.G., Darr J.A. Direct continuous hydrothermal synthesis of high surface area nanosized titania // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 476. – N. 1–2. – P. 451–456.
  45. Zhang Z., Goodall J.B.M., Morgan D.J., Brown S., Clark R.J.H., Knowles J.C., Mordan N.J., Evans J.R.G., Carley A.F., Bowker M., Darr J.A. Photocatalytic activities of N-doped nano-titanias and titanium nitride // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 29. – N. 11. – P. 2343–2353.
  46. Zhang J., Weng X., Wu Z., Liu Y., Wang H. Facile synthesis of highly active  $LaCoO_3/MgO$  composite perovskite via simultaneous co-precipitation in supercritical water // *Appl. Catal. B Environ.* – 2012. – V. 126. – P. 231–238.

47. Gubin S.P., Buslaeva E.Y. Supercritical isopropanol as a reducing agent for inorganic oxides // *Russ. J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 3. – N. 8. – P. 1172–1186.
48. Ivicheva S.N., Kargin Y.F., Gorelik V.S. Opal-matrix nanocomposites containing metallic nanoparticles // *Inorg. Mater.* – 2015. – V. 51. – N. 8. – P. 840–847.
49. Hald P., Becker J., Bremholm M., Pedersen J.S., Chevallier J., Iversen S.B., Iversen B.B. Supercritical Propanol-Water Synthesis and Comprehensive Size Characterisation of Highly Crystalline anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles // *J. Solid State Chem.* – 2006. – V. 179. – N. 8. – P. 2674–2680.
50. Mi J.-L., Johnsen S., Clausen C., Hald P., Lock N., Sørensen L., Iversen B.B. Highly controlled crystallite size and crystallinity of pure and iron-doped anatase-TiO<sub>2</sub> nanocrystals by continuous flow supercritical synthesis // *J. Mater. Res.* – 2013. – V. 28. – P. 333–339.
51. Lock N., Jensen E.M.L., Mi J., Mamakhel A., Norén K., Qingbo M., Iversen B.B. Copper doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles characterized by X-ray absorption spectroscopy, total scattering, and powder diffraction--a benchmark structure-property study. // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – N. 26. – P. 9555–9564.
52. Schmitt W.J., Salada M.C., Shook G.G., Speaker S.M. Finely-divided powders by carrier solution injection into a near or supercritical fluid // *AIChE J.* – 1995. – V. 41. – N. 11. – P. 2476–2486.
53. Hutchings G.J., Bartley J.K., Webster J.M., Lopez-Sanchez J.A., Gilbert D.J., Kiely C.J., Carley A.F., Howdle S.M., Sajip S., Caldarelli S., Rhodes C., Volta J.C., Poliakoff M. Amorphous vanadium phosphate catalysts from supercritical antisolvent precipitation // *J. Catal.* – 2001. – V. 197. – N. 2. – P. 232–235.
54. Tochigi K., Namae T., Suga T., Matsuda H., Kurihara K., Dos Ramos M.C., McCabe C. Measurement and prediction of high-pressure vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide + n-octane, methanol, ethanol, and perfluorohexane // *J. Supercrit. Fluids.* – 2010. – V. 55. – N. 2. – P. 682–689.
55. Shekunov B.Y., Hanna M., York P. Crystallization process in turbulent supercritical flows // *J. Cryst. Growth.* – 1999. – V. 198–199. – N. pt 2. – P. 1345–1351.
56. Peng D.-Y., Robinson D.B. A New Two-Constant Equation of State // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1976. – V. 15. – N. 1. – P. 59–64.
57. Reverchon E., Adami R., Caputo G., De Marco I. Spherical microparticles production by

- supercritical antisolvent precipitation: Interpretation of results // *J. Supercrit. Fluids.* – 2008. – V. 47. – N. 1. – P. 70–84.
58. Hong L., Guo J., Gao Y., Yuan W.-K. Precipitation of Microparticulate Organic Pigment Powders by a Supercritical Antisolvent Process // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – V. 39. – N. 12. – P. 4882–4887.
59. Reverchon E., De Marco I. Supercritical antisolvent precipitation of Cephalosporins // *Powder Technol.* – 2006. – V. 164. – N. 3. – P. 139–146.
60. Reverchon E., Torino E., Dowy S., Braeuer A., Leipertz A. Interactions of phase equilibria, jet fluid dynamics and mass transfer during supercritical antisolvent micronization // *Chem. Eng. J.* – 2010. – V. 156. – N. 2. – P. 446–458.
61. Lengsfeld C.S., Delplanque J.P., Barocas V.H., Randolph T.W. Mechanism Governing Microparticle Morphology during Precipitation by a Compressed Antisolvent: Atomization vs Nucleation and Growth // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – N. 12. – P. 2725–2735.
62. Gokhale A., Khusid B., Dave R.N., Pfeffer R. Effect of solvent strength and operating pressure on the formation of submicrometer polymer particles in supercritical microjets // *J. Supercrit. Fluids.* – 2007. – V. 43. – N. 2. – P. 341–356.
63. Dukhin S.S., Zhu C., Dave R., Pfeffer R., Luo J.J., Chávez F., Shen Y. Dynamic interfacial tension near critical point of a solvent-antisolvent mixture and laminar jet stabilization // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2003. – V. 229. – N. 1–3. – P. 181–199.
64. Badens E., Boutin O., Charbit G. Laminar jet dispersion and jet atomization in pressurized carbon dioxide // *J. Supercrit. Fluids.* – 2005. – V. 36. – N. 1. – P. 81–90.
65. Kerst A.W., Judat B., Schlünder E.U. Flow regimes of free jets and falling films at high ambient pressure // *Chem. Eng. Sci.* – 2000. – V. 55. – N. 19. – P. 4189–4208.
66. Czerwonatis N., Eggers R. Disintegration of liquid jets and drop drag coefficients in pressurized nitrogen and carbon dioxide // *Chem. Eng. Technol.* – 2001. – V. 24. – N. 6. – P. 619–624.
67. Petit-Gas T., Boutin O., Raspo I., Badens E. Role of hydrodynamics in supercritical antisolvent processes // *J. Supercrit. Fluids.* – 2009. – V. 51. – N. 2. – P. 248–255.
68. Kwauk X., Debenedetti P.G. Mathematical modeling of aerosol formation by rapid expansion of supercritical solutions in a converging nozzle // *J. Aerosol Sci.* – 1993. – V.

24. – N. 4. – P. 445–469.
69. Debenedetti P.G. Homogeneous nucleation in supercritical fluids // *AIChE J.* – 1990. – V. 36. – N. 9. – P. 1289–1298.
70. Pratsinis S.E. Simultaneous nucleation, condensation, and coagulation in aerosol reactors // *J. Colloid Interface Sci.* – 1988. – V. 124. – N. 2. – P. 416–427.
71. Chavez F., Debenedetti P.G., Luo J.J., Dave R.N., Pfeffer R. Estimation of the Characteristic Time Scales in the Supercritical Antisolvent Process // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2003. – V. 42. – P. 3156–3162.
72. Reverchon E., De Marco I., Adami R., Caputo G. Expanded micro-particles by supercritical antisolvent precipitation: Interpretation of results // *J. Supercrit. Fluids.* – 2008. – V. 44. – N. 1. – P. 98–108.
73. Kalogiannis C.G., Michailof C.M., Panayiotou C.G. Microencapsulation of Amoxicillin in Poly( l -lactic acid) by Supercritical Antisolvent Precipitation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – V. 45. – N. 25. – P. 8738–8743.
74. Reverchon E., Della Porta G., Falivene M.G. Process parameters and morphology in amoxicillin micro and submicro particles generation by supercritical antisolvent precipitation // *J. Supercrit. Fluids.* – 2000. – V. 17. – N. 3. – P. 239–248.
75. Reverchon E., De Marco I., Caputo G., Della Porta G. Pilot scale micronization of amoxicillin by supercritical antisolvent precipitation // *J. Supercrit. Fluids.* – 2003. – V. 26. – N. 1. – P. 1–7.
76. Reverchon E., De Marco I., Della Porta G. Rifampicin microparticles production by supercritical antisolvent precipitation // *Int. J. Pharm.* – 2002. – V. 243. – N. 1–2. – P. 83–91.
77. Reverchon E., Della Porta G., Di Trolio A., Pace S. Supercritical Antisolvent Precipitation of Nanoparticles of Superconductor Precursors // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – V. 37. – N. 3. – P. 952–958.
78. Lu T., Blackburn S., Dickinson C., Rosseinsky M.J., Hutchings G., Axon S., Leeke G.A. Production of titania nanoparticles by a green process route // *Powder Technol.* – 2009. – V. 188. – N. 3. – P. 264–271.
79. Reverchon E., De Marco I. Supercritical antisolvent micronization of Cefonicid: Thermodynamic interpretation of results // *J. Supercrit. Fluids.* – 2004. – V. 31. – N. 2. – P. 207–215.

80. Lu T., Blackburn S., Dickinson C., Rosseinsky M.J., Hutchings G., Axon S., Leeke G.A. Production of titania nanoparticles by a green process route // *Powder Technol.* – 2009. – V. 188. – N. 3. – P. 264–271.
81. Gallagher P.M., Coffey M.P., Krukoniš V.J., Hillstrom W.W. Gas anti-solvent recrystallization of RDX: Formation of ultra-fine particles of a difficult-to-comminute explosive // *J. Supercrit. Fluids.* – 1992. – V. 5. – N. 2. – P. 130–142.
82. Yeo S.-D., Lim G.-B., Debendetti P.G., Bernstein H. Formation of microparticulate protein powder using a supercritical fluid antisolvent // *Biotechnol. Bioeng.* – 1993. – V. 41. – N. 3. – P. 341–346.
83. Vatanara A., Rouholamini Najafabadi A., Gilani K., Asgharian R., Darabi M., Rafiee-Tehrani M. A Plackett-Burman design for screening of the operation variables in the formation of salbutamol sulphate particles by supercritical antisolvent // *J. Supercrit. Fluids.* – 2007. – V. 40. – N. 1. – P. 111–116.
84. Hira D., Okuda T., Ichihashi M., Kojima H., Okamoto H. Development of dry salbutamol sulfate powder with high inhalation performance independent of inhalation patterns. // *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo).* – 2012. – V. 60. – N. 3. – P. 334–340.
85. Adami R., Reverchon E., Järvenpää E., Huopalahti R. Supercritical AntiSolvent micronization of nalmefene HCl on laboratory and pilot scale // *Powder Technol.* – 2008. – V. 182. – N. 1. – P. 105–112.
86. Tenorio A., Gordillo M.D., Pereyra C.M., Martínez De La Ossa E.J. Relative importance of the operating conditions involved in the formation of nanoparticles of ampicillin by supercritical antisolvent precipitation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46. – N. 1. – P. 114–123.
87. Kim M.S., Jin S.J., Kim J.S., Park H.J., Song H.S., Neubert R.H.H., Hwang S.J. Preparation, characterization and in vivo evaluation of amorphous atorvastatin calcium nanoparticles using supercritical antisolvent (SAS) process // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* – 2008. – V. 69. – N. 2. – P. 454–465.
88. Schultheiss N., Newman A. Pharmaceutical cocrystals and their physicochemical properties // *Cryst. Growth Des.* – 2009. – V. 9. – N. 6. – P. 2950–2967.
89. Domingos S., André V., Quaresma S., Martins I.C.B., Minas Da Piedade M.F., Duarte M.T. New forms of old drugs: Improving without changing // *J. Pharm. Pharmacol.* – 2015. – V. 67. – N. 6. – P. 830–846.

90. Sun C.C. Cocrystallization for successful drug delivery. // *Expert Opin. Drug Deliv.* – 2012. – V. 10. – N. 2. – P. 1–13.
91. Cuadra I.A., Cabañas A., Cheda J.A.R., Martínez-Casado F.J., Pando C. Pharmaceutical co-crystals of the anti-inflammatory drug diflunisal and nicotinamide obtained using supercritical CO<sub>2</sub> as an antisolvent // *J. CO<sub>2</sub> Util.* – 2016. – V. 13. – P. 29–37.
92. Hiendrawan S., Veriansyah B., Widjojokusumo E., Soewandhi S.N., Wikarsa S., Tjandrawinata R.R. Simultaneous cocrystallization and micronization of paracetamol-dipicolinic acid cocrystal by supercritical antisolvent (SAS) // *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* – 2016. – V. 8. – N. 2. – P. 89–98.
93. Neurohr C., Erriguible A., Laugier S., Subra-Paternault P. Challenge of the supercritical antisolvent technique SAS to prepare cocrystal-pure powders of naproxen-nicotinamide // *Chem. Eng. J.* – 2016. – V. 303. – P. 238–251.
94. Esfandiari N. Production of micro and nano particles of pharmaceutical by supercritical carbon dioxide // *J. Supercrit. Fluids.* – 2015. – V. 100. – P. 129–141.
95. Gradon L., Sosnowski T.R. Formation of particles for dry powder inhalers // *Adv. Powder Technol.* – 2014. – V. 25. – N. 1. – P. 43–55.
96. Kim M.-S. Influence of hydrophilic additives on the supersaturation and bioavailability of dutasteride-loaded hydroxypropyl- & beta;-cyclodextrin nanostructures // *Int. J. Nanomedicine.* – 2013. – P. 2029.
97. Sahoo N., Abbas A., Li C. Micro/Nanoparticle Design and Fabrication for Pharmaceutical Drug Preparation and Delivery Applications // *Curr. Drug ther.* – 2008. – V. 3. – N. 2. – P. 78–97.
98. Pando C., Cabañas A., Cuadra I.A. Preparation of pharmaceutical co-crystals through sustainable processes using supercritical carbon dioxide: a review // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – N. 75. – P. 71134–71150.
99. Müller M., Meier U., Kessler A., Mazzotti M. Experimental Study of the Effect of Process Parameters in the Recrystallization of an Organic Compound Using Compressed Carbon Dioxide as Antisolvent // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – V. 39. – N. 7. – P. 2260–2268.
100. Prosapio V., Reverchon E., De Marco I. Control of powders morphology in the supercritical antisolvent technique using solvent mixtures // *Chem. Eng. Trans.* – 2015. – V. 43. – N. 2003. – P. 763–768.

101. Wu K., Li J. Precipitation of a biodegradable polymer using compressed carbon dioxide as antisolvent // *J. Supercrit. Fluids.* – 2008. – V. 46. – N. 2. – P. 211–216.
102. Couto R., Chambon S., Aymonier C., Mignard E., Pavageau B., Erriguible A., Marre S. Microfluidic supercritical antisolvent continuous processing and direct spray-coating of poly(3-hexylthiophene) nanoparticles for OFET devices. // *Chem. Commun. (Camb).* Royal Society of Chemistry, – 2015. – V. 51. – N. 6. – P. 1008–1011.
103. Kröber H., Teipel U. Materials processing with supercritical antisolvent precipitation: Process parameters and morphology of tartaric acid // *J. Supercrit. Fluids.* – 2002. – V. 22. – N. 3. – P. 229–235.
104. Haimer E., Wendland M., Potthast A., Henniges U., Rosenau T., Liebner F. Controlled precipitation and purification of hemicellulose from DMSO and DMSO/water mixtures by carbon dioxide as anti-solvent // *J. Supercrit. Fluids.* – 2010. – V. 53. – N. 1–3. – P. 121–130.
105. Djerafi R., Masmoudi Y., Crampon C., Meniai A., Badens E. Supercritical anti-solvent precipitation of ethyl cellulose // *J. Supercrit. Fluids.* – 2015. – V. 105. – P. 92–98.
106. Sengupta R., Chakraborty S., Bandyopadhyay S., Dasgupta S., Mukhopadhyay R., Auddy K., Deuri a S. A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties // *Engineering.* – 2007. – V. 47. – P. 21–25.
107. Yeo S.-D., Kiran E. Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review // *J. Supercrit. Fluids.* – 2005. – V. 34. – N. 3. – P. 287–308.
108. Brunner G. Applications of Supercritical Fluids // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* – 2010. – V. 1. – N. 1. – P. 321–342.
109. Knez, Markočič E., Leitgeb M., Primožič M., Knez Hrnčič M., Škerget M. Industrial applications of supercritical fluids: A review // *Energy.* – 2014. – V. 77. – P. 235–243.
110. Reverchon E., Celano C., Della Porta G., Di Trollo A., Pace S. Supercritical antisolvent precipitation: A new technique for preparing submicronic yttrium powders to improve YBCO superconductors // *J. Mater. Res.* – 1998. – V. 13. – N. 2. – P. 284–289.
111. Reverchon E., De Marco I., Della Porta G. Tailoring of nano- and micro-particles of some superconductor precursors by supercritical antisolvent precipitation // *J. Supercrit. Fluids.* – 2002. – V. 23. – N. 1. – P. 81–87.
112. Kamiya H., Kondo A., Yokoyama T., Naito M., Jimbo G., Nagaya S., Miyajima M., Hirabayashi I. Effect of  $Y_2BaCuO_5$  particle size on the properties of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

- superconductor // *Adv. Powder Technol.* – 1994. – V. 5. – N. 4. – P. 339–351.
113. Reverchon E., De Marco I., Torino E. Nanoparticles production by supercritical antisolvent precipitation: A general interpretation // *J. Supercrit. Fluids.* – 2007. – V. 43. – N. 1. – P. 126–138.
114. Chattopadhyay P., Gupta R.B. Supercritical CO<sub>2</sub>-Based Production of Fullerene Nanoparticles // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – P. 2281–2289.
115. Wang Y., Dave R.N., Pfeffer R. Polymer coating/encapsulation of nanoparticles using a supercritical anti-solvent process // *J. Supercrit. Fluids.* – 2004. – V. 28. – N. 1. – P. 85–99.
116. Montes A., Gordillo M.D., Pereyra C., de la Rosa-Fox N., Martínez de la Ossa E.J. Silica microparticles precipitation by two processes using supercritical fluids // *J. Supercrit. Fluids.* – 2013. – V. 75. – P. 88–93.
117. Palakodaty S., York P., Pritchard J. Supercritical fluid processing of materials from aqueous solutions: The application of SEDS to lactose as a model substance // *Pharmaceutical Research.* – 1998. – V. 15. – N. 12. – P. 1835–1843.
118. De Marco I., Reverchon E. Supercritical carbon dioxide + ethanol mixtures for the antisolvent micronization of hydrosoluble materials // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 187. – P. 401–409.
119. Reverchon E., Della Porta G., Torino E. Production of metal oxide nanoparticles by supercritical emulsion reaction // *J. Supercrit. Fluids.* – 2010. – V. 53. – N. 1–3. – P. 95–101.
120. Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.B., Parenago O.O., Savilov S. V., Lunin V. V., Novotortsev V.M. Preparation of polymer – multi-walled carbon nanotube composites with enhanced mechanical properties using supercritical antisolvent precipitation // *Polymer (Guildf).* – 2016. – V. 95. – P. 77–81.
121. Gao Y., Kays Mulenda T., Shi Y.-F., Yuan W.-K. Fine particles preparation of Red Lake C Pigment by supercritical fluid // *J. Supercrit. Fluids.* – 1998. – V. 13. – N. 1–3. – P. 369–374.
122. Reverchon E., Adami R., Marco I. De, Laudani C.G., Spada A. Pigment Red 60 micronization using supercritical fluids based techniques // *J. Supercrit. Fluids.* – 2005. – V. 35. – N. 1. – P. 76–82.
123. Wu H.T., Lee M.J., Lin H.M. Nano-particles formation for pigment red 177 via a

- continuous supercritical anti-solvent process // *J. Supercrit. Fluids.* – 2005. – V. 33. – N. 2. – P. 173–182.
124. Noyori R. Pursuing practical elegance in chemical synthesis // *Chem. Commun.* – 2005. – N. 14. – P. 1807.
125. Reverchon E., Porta G. Della, Sannino D., Lisi L., Ciambelli P. Supercritical AntiSolvent precipitation: a novel technique to produce catalyst precursors. Preparation and characterization of samarium oxide nanoparticles // *Studies in Surface Science and Catalysis* / ed. B. Delmon R. Maggi, J. A. Martens, P. Grange and G. Poncelet P.A.J. Elsevier, – 1998. – V. Volume 118. – P. 349–358.
126. Hutchings G.J., Lopez-Sanchez J.A., Bartley J.K., Webster J.M., Burrows A., Kiely C.J., Carley A.F., Rhodes C., Hävecker M., Knop-Gericke A., Mayer R.W., Schlögl R., Volta J.C., Poliakoff M. Amorphous Vanadium Phosphate Catalysts Prepared Using Precipitation with Supercritical CO<sub>2</sub> as an Antisolvent // *J. Catal.* – 2002. – V. 208. – N. 1. – P. 197–210.
127. Lopez-Sanchez J.A., Bartley J.K., Burrows A., Kiely C.J., Hävecker M., Schlögl R., Volta J.C., Poliakoff M., Hutchings G.J. Effects of cobalt additive on amorphous vanadium phosphate catalysts prepared using precipitation with supercritical CO<sub>2</sub> as an antisolvent // *New J. Chem.* – 2002. – V. 26. – N. 12. – P. 1811–1816.
128. Tang Z.R., Jones C.D., Aldridge J.K.W., Davies T.E., Bartley J.K., Carley A.F., Taylor S.H., Allix M., Dickinson C., Rosseinsky M.J., Claridge J.B., Xu Z., Crudace M.J., Hutchings G.J. New nanocrystalline Cu/MnO<sub>x</sub> catalysts prepared from supercritical antisolvent precipitation // *ChemCatChem.* – 2009. – V. 1. – N. 2. – P. 247–251.
129. Tang Z.-R., Kondrat S. A., Dickinson C., Bartley J.K., Carley a. F., Taylor S.H., Davies T.E., Allix M., Rosseinsky M.J., Claridge J.B., Xu Z., Romani S., Crudace M.J., Hutchings G.J. Synthesis of high surface area CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by supercritical anti-solvent precipitation for the oxidation of CO at ambient temperature // *Catal. Sci. Technol.* – 2011. – V. 1. – N. 5. – P. 740.
130. Kondrat S.A., Davies T.E., Zu Z., Boldrin P., Bartley J.K., Carley A.F., Taylor S.H., Rosseinsky M.J., Hutchings G.J. The effect of heat treatment on phase formation of copper manganese oxide: Influence on catalytic activity for ambient temperature carbon monoxide oxidation // *J. Catal.* – 2011. – V. 281. – N. 2. – P. 279–289.
131. Tang Z.-R., Bartley J.K., Taylor S.H., Hutchings G.J. Preparation of TiO<sub>2</sub> Using

- Supercritical CO<sub>2</sub> Antisolvent Precipitation (SAS): A Support for High Activity Gold Catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2006. – V. 162. – P. 219–226.
132. Tang Z.-R., Edwards J.K., Bartley J.K., Taylor S.H., Carley A.F., Herzing A.A., Kiely C.J., Hutchings G.J. Nanocrystalline cerium oxide produced by supercritical antisolvent precipitation as a support for high-activity gold catalysts // *J. Catal.* – 2007. – V. 249. – N. 2. – P. 208–219.
133. Miedziak P.J., Tang Z., Davies T.E., Enache D.I., Bartley J.K., Carley A.F., Herzing A. a., Kiely C.J., Taylor S.H., Hutchings G.J. Ceria prepared using supercritical antisolvent precipitation: a green support for gold–palladium nanoparticles for the selective catalytic oxidation of alcohols // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – N. 45. – P. 8619.
134. Marin R.P., Kondrat S.A., Pinnell R.K., Davies T.E., Golunski S., Bartley J.K., Hutchings G.J., Taylor S.H. Green preparation of transition metal oxide catalysts using supercritical CO<sub>2</sub> anti-solvent precipitation for the total oxidation of propane // *Appl. Catal. B Environ.* – 2013. – V. 140–141. – P. 671–679.
135. Marin R.P., Ishikawa S., Bahruji H., Shaw G., Kondrat S.A., Miedziak P.J., Morgan D.J., Taylor S.H., Bartley J.K., Edwards J.K., Bowker M., Ueda W., Hutchings G.J. Supercritical antisolvent precipitation of TiO<sub>2</sub> with tailored anatase/rutile composition for applications in redox catalysis and photocatalysis // *Appl. Catal. A Gen.* – 2015. – V. 504. – P. 62–73.
136. Marin R.P., Kondrat S.A., Davies T.E., Morgan D.J., Enache D.I., Combes G.B., Taylor S.H., Bartley J.K., Hutchings G.J. Novel cobalt zinc oxide Fischer-Tropsch catalysts synthesised using supercritical anti-solvent precipitation // *Catal. Sci. Technol.* – 2014. – V. 4. – N. 7. – P. 1970–1978.
137. Kondrat S.A., Smith P.J., Wells P.P., Chater P.A., Carter J.H., Morgan D.J., Fiordaliso E.M., Wagner J.B., Davies T.E., Lu L., Bartley J.K., Taylor S.H., Spencer M.S., Kiely C.J., Kelly G.J., Park C.W., Rosseinsky M.J., Hutchings G.J. Stable amorphous georgeite as a precursor to a high-activity catalyst // *Nature*. – 2016. – V. 531. – N. 7592. – P. 83–87.
138. Jiang D., Zhang M., Jiang H. Preparation and formation mechanism of nano-sized MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> hollow spheres via a supercritical anti-solvent technique // *Mater. Lett.* – 2011. – V. 65. – N. 8. – P. 1222–1225.
139. Zhang M., Jiang D., Jiang H. Enhanced oxygen storage capacity of Ce<sub>0.88</sub>Mn<sub>0.12</sub>O<sub>y</sub>

- compared to  $\text{CeO}_2$ : An experimental and theoretical investigation // *Mater. Res. Bull.* – 2012. – V. 47. – N. 12. – P. 4006–4012.
140. Jiang H., Wang H., Kuang L., Li G., Zhang M. Synthesis of  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2\cdot\text{NO}_x$  catalysts by polyvinylpyrrolidone-assisted supercritical antisolvent precipitation // *J. Mater. Res.* – 2014. – V. 29. – N. 18. – P. 2188–2197.
141. Wang H., Jiang H., Kuang L., Zhang M. Synthesis of highly dispersed  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  nanospheres by surfactant-assisted supercritical anti-solvent (SAS) technique: The important role of the surfactant // *J. Supercrit. Fluids.* – 2014. – V. 92. – P. 84–92.
142. Jiang H., Huang P., Liu L., Zhang M. Controllable synthesis of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  hollow nanospheres via supercritical anti-solvent precipitation // *Mater. Charact.* – 2012. – V. 63. – P. 98–104.
143. Li K., Pan H., Huanhua S.U.N., Haoxi J., Minhua Z. Preparation and characteristics of nano-crystalline Cu-Ce-Zr-O composite oxides via a green route : supercritical anti-solvent process // *J. Rare Earths.* – 2013. – V. 31. – N. 2. – P. 137–144.
144. Jiang H., Zhang L., Zhao J., Li Y., Zhang M. Study on  $\text{MnO}_x\text{-FeO}_y$  composite oxide catalysts prepared by supercritical antisolvent process for low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  // *J. Mater. Res.* – 2016. – V. 31. – N. 6. – P. 702–712.
145. Rueda M., Sanz-Moral L.M., Martín Á. Micronization of magnesium acetate by the supercritical antisolvent process as a precursor for the production of magnesium oxide and magnesium hydride // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14. – N. 9. – P. 4768–4776.
146. Сименцова И.И., Хасин А.А., Минюкова Т.П., Давыдова Л.П., Шмаков А.Н., Булавченко О.А., Черепанова С.В., Кустова Г.Н., Юрьева Т.М. Влияние состава и структуры соединения предшественника на каталитические свойства кобальт-алюминиевых катализаторов в реакциях синтеза Фишера-Тропша // *Кинетика и катализ.* – 2012. – V. 53. – N. 4. – P. 520–526.
147. Knözinger H., Ratnasamy P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites // *Catal. Rev.* – 1978. – V. 17. – N. 1. – P. 31–70.
148. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – N. 5. – P. 1692–1744.
149. Zotin J.L., Faro A.C. Effect of basicity and pore size distribution of transition aluminas on their performance in the hydrogen sulphide-sulphur dioxide reaction // *Appl. Catal.* –

1991. – V. 75. – N. 1. – P. 57–73.
150. Bredesen R., Jordal K., Bolland O. High-temperature membranes in power generation with CO<sub>2</sub> capture // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* – 2004. – V. 43. – N. 9. – P. 1129–1158.
151. Misra C., Wefers K. Oxides and hydroxides of aluminum. [Pittsburgh]: Alcoa Research Laboratories, – 1987. 92 p.
152. Gawel B., Gawel K., Øye G. Sol-Gel Synthesis of Non-Silica Monolithic Materials // *Materials (Basel)*. – 2010. – V. 3. – N. 4. – P. 2815–2833.
153. Isupova L., Tanashev Y., Kharina I., Moroz E., Litvak G., Boldyreva N., Paukshtis E.A., Burgina E., Budneva A., Shmakov A. Physico-chemical properties of Tseflar-treated gibbsite and its reactivity in the rehydration process under mild conditions // *Chem. Eng. J.* – 2005. – V. 107. – N. 1–3. – P. 163–169.
154. Mizushima Y., Hori M. Preparation of Heat-resistant Alumina Aerogels // *J. Mater. Res.* – 1993. – V. 8. – N. 11. – P. 2993–2999.
155. Kalani M., Yunus R. Application of supercritical antisolvent method in drug encapsulation: a review. // *Int. J. Nanomedicine*. – 2011. – V. 6. – P. 1429–1442.
156. Bayat Y., Pourmortazavi S.M., Ahadi H., Irvani H. Taguchi robust design to optimize supercritical carbon dioxide anti-solvent process for preparation of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane nanoparticles // *Chem. Eng. J.* – 2013. – V. 230. – P. 432–438.
157. Nesterov N.S., Paharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N. The facile synthesis of Ni-Cu catalysts stabilized in SiO<sub>2</sub> framework via a supercritical antisolvent approach // *J. Supercrit. Fluids*. – 2016. – V. 112. – P. 119–127.
158. Kul'ko E. V., Ivanova A.S., Budneva A.A., Paukshtis E.A. Acid-base properties of single-phase aluminum oxides // *Kinet. Catal.* – 2005. – V. 46. – N. 1. – P. 132–137.
159. Sempels R.E., Rouxhet P.G. Infrared study of the adsorption of benzene and acetonitrile on silica-alumina gels: Acidity properties and surface heterogeneity // *J. Colloid Interface Sci.* – 1976. – V. 55. – N. 2. – P. 263–273.
160. Finocchio E., Busca G., Rossini S., Cornaro U., Piccoli V., Miglio R. FT-IR characterization of silicated aluminas, active olefin skeletal isomerization catalysts // *Catal. Today*. – 1997. – V. 33. – P. 335–352.
161. Glazneva T.S., Kotsarenko N.S., Paukshtis E. a. Surface acidity and basicity of oxide

- catalysts: From aqueous suspensions to in situ measurements // *Kinet. Catal.* – 2008. – V. 49. – N. 6. – P. 859–867.
162. Paukshtis E.A. *Infrared Spectroscopy in Heterogeneous Acid–Base Catalysis*. Novosibirsk: Nauka, – 1992.
163. Čejka J. Organized mesoporous alumina: Synthesis, structure and potential in catalysis // *Appl. Catal. A Gen.* – 2003. – V. 254. – N. 2. – P. 327–338.
164. Márquez-Alvarez C., Žilková N., Pérez-Pariente J., Čejka J. Synthesis, Characterization and Catalytic Applications of Organized Mesoporous Aluminas // *Catal. Rev.* – 2008. – V. 50. – N. 2. – P. 222–286.
165. Gu D., Schüth F. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – N. 1. – P. 313–344.
166. Mizushima Y., Hori M. Preparation and properties of alumina-organic compound aerogels // *J. Non. Cryst. Solids.* – 1994. – V. 170. – N. 3. – P. 215–222.
167. Tsybulya S. V., Kryukova G.N. New X-ray powder diffraction data on  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Powder Diffr.* – 2003. – V. 18. – N. 4. – P. 309.
168. Arai H., Machida M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion // *Appl. Catal. A Gen.* – 1996. – V. 138. – N. 2. – P. 161–176.
169. Ardiyanti A.R., Khromova S.A., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A., Melián-Cabrera I. V., Heeres H.J. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil using bimetallic Ni-Cu catalysts on various supports // *Appl. Catal. A Gen.* – 2012. – V. 449. – P. 121–130.
170. Dickinson J.G., Savage P.E. Development of NiCu Catalysts for Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4. – N. 8. – P. 2605–2615.
171. Pinilla J.L., Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Palacios J.M. Influence of nickel crystal domain size on the behaviour of Ni and NiCu catalysts for the methane decomposition reaction // *Appl. Catal. A Gen.* – 2009. – V. 363. – N. 1–2. – P. 199–207.
172. Podyacheva O.Y., Shmakov A.N., Boronin A.I., Kibis L.S., Koscheev S. V., Gerasimov E.Y., Ismagilov Z.R. A correlation between structural changes in a Ni-Cu catalyst during decomposition of ethylene/ammonia mixture and properties of nitrogen-doped carbon nanofibers // *J. Energy Chem.* – 2013. – V. 22. – N. 2. – P. 270–278.
173. Pirard S.L., Mahy J.G., Pirard J.-P., Heinrichs B., Raskinet L., Lambert S.D. Development by the sol–gel process of highly dispersed Ni–Cu/SiO<sub>2</sub> xerogel catalysts

- for selective 1,2-dichloroethane hydrodechlorination into ethylene // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. – V. 209. – P. 197–207.
174. Lee J.-H., Lee E.-G., Joo O.-S., Jung K.-D. Stabilization of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by Cu addition for CO<sub>2</sub> reforming of methane // *Appl. Catal. A Gen.* – 2004. – V. 269. – N. 1–2. – P. 1–6.
175. Sinfelt J.H., Carter J.L., Yates D.J.C. Catalytic hydrogenolysis and dehydrogenation over copper-nickel alloys // *J. Catal.* – 1972. – V. 24. – N. 2. – P. 283–296.
176. Yakovlev V.A., Khromova S.A., Sherstyuk O. V, Dundich V.O., Ermakov D.Y., Novopashina V.M., Lebedev M.Y., Bulavchenko O., Parmon V.N. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel // *Catal. Today.* – 2009. – V. 144. – N. 3–4. – P. 362–366.
177. De Rogatis L., Montini T., Cognigni A., Olivi L., Fornasiero P. Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts // *Catal. Today.* – 2009. – V. 145. – N. 1–2. – P. 176–185.
178. Roman A., Delmon B. Promoter and carrier effects in the reduction of NiO/SiO<sub>2</sub> // *J. Catal.* – 1973. – V. 30. – N. 3. – P. 333–342.
179. Khromova S.A., Smirnov A.A., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kaichev V. V., Reshetnikov S.I., Yakovlev V.A. Anisole hydrodeoxygenation over Ni-Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity // *Appl. Catal. A Gen.* – 2014. – V. 470. – P. 261–270.
180. Lee M., Hwang Y.K., Chang J.S., Chae H.J., Hwang D.W. Vapor-phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol using a chromium-free Ni-Cu-SiO<sub>2</sub> nanocomposite catalyst // *Catal. Commun.* – 2016. – V. 84. – P. 5–10.
181. Podyacheva O.Y., Shmakov A.N., Ismagilov Z.R. In situ X-ray diffraction study of the growth of nitrogen-doped carbon nanofibers by the decomposition of ethylene–ammonia mixtures on a Ni–Cu catalyst // *Carbon N. Y.* – 2013. – V. 52. – P. 486–492.
182. De Jesus J.C., González I., Quevedo A., Puerta T. Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2005. – V. 228. – N. 1–2. – P. 283–291.
183. Schmahl N.G., Barthel J., Eikerling G.F. Röntgenographische Untersuchungen an den Systemen MgO□CuO und NiO□CuO // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1964. – V. 332. – N. 5–6. – P. 230–237.

184. Bularzik J., Davies P.K., Navrotsky A. Thermodynamics of Solid-Solution Formation in NiO-CuO // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1986. – V. 69. – N. 6. – P. 453–457.
185. Bykova M. V, Ermakov D.Y., Kaichev V. V, Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Lebedev M.Y., Yakovlev V.A. Ni-based sol–gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study // *Appl. Catal. B Environ.* – 2012. – V. 113–114. – P. 296–307.
186. Swanson H.E., Tatge E. Standard x-ray diffraction patterns // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). – 1951. – V. 46. – N. 4. – P. 318.
187. Stepanov A.L., Khaibullin R.I., Rameev B.Z., Reinholdt A., Kreibig U. Synthesis and magnetic properties of nickel nanoparticles in magnesium fluoride matrix // *Tech. Phys. Lett.* – 2004. – V. 30. – N. 2. – P. 151–153.
188. Soria J., Blasco M.T., Conesa J.C. Metal-support interactions in supported nickel catalysts: a FMR study // *Surf. Sci.* – 1991. – V. 251–252. – P. 1018–1022.
189. Duan W.J., Lu S.H., Wu Z.L., Wang Y.S. Size effects on properties of NiO nanoparticles grown in alkali salts // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – N. 49. – P. 26043–26051.
190. Ferik G., Stergar J., Drogenik M., Makovec D., Hamler A., Jagličić Z., Ban I. The synthesis and characterization of nickel–copper alloy nanoparticles with a narrow size distribution using sol–gel synthesis // *Mater. Lett.* – 2014. – V. 124. – P. 39–42.
191. Vogel W. X-ray Diffraction from glusters // *Cryst. Res. Technol.* – 1998. – V. 33. – P. 1141.
192. Мороз Э.М. Рентгенографическая структурная диагностика наноматериалов // *Успехи химии.* – 2011. – V. 80. – N. 4. – P. 315–334.
193. Risse T., Mozaffari-Afshar M., Hamann H., Freund H.-J. Structural Changes in Nanoparticle Catalysts as Monitored by Their Magnetic Properties // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – N. 4. – P. 517–520.
194. Brückner A. In situ electron paramagnetic resonance: a unique tool for analyzing structure–reactivity relationships in heterogeneous catalysis // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – N. 12. – P. 4673–4684.
195. Yakushkin S.S., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N. Formation conditions of a magnetically ordered phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A FMR in situ study // *J. Struct. Chem.* – 2013. – V. 54. – N. 5. – P. 876–882.

196. Bukhtiyarova G.A., Shuvaeva M.A., Bayukov O.A., Yakushkin S.S., Martyanov O.N. Facile synthesis of nanosized  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the silica support // *J. Nanoparticle Res.* – 2011. – V. 13. – N. 10. – P. 5527–5534.
197. Brückner A., Bentrup U., Zanthoff H., Maschmeyer D. The role of different Ni sites in supported nickel catalysts for butene dimerization under industry-like conditions // *J. Catal.* – 2009. – V. 266. – N. 1. – P. 120–128.
198. Simentsova I.I., Khassin A.A., Filonenko G.A., Chermashentseva G.K., Bulavchenko O.A., Cherepanova S. V., Yurieva T.M. Anionic composition of precursors of the Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – V. 60. – N. 9. – P. 1827–1834.
199. Simentsova I.I., Khassin A.A., Minyukova T.P., Davydova L.P., Shmakov A.N., Bulavchenko O.A., Cherepanova S. V., Kustova G.N., Yurieva T.M. Effect of the composition and structure of the precursor compound on the catalytic properties of cobalt-aluminum catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis // *Kinet. Catal.* – 2012. – V. 53. – N. 4. – P. 497–503.
200. Hill T., Risse T., Freund H.-J. Reorganization of small Co particles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces monitored by ferromagnetic resonance. // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – N. 16. – P. 164704.
201. Skrotskii G. V, Kurbatov L. V. CHAPTER II - PHENOMENOLOGICAL THEORY OF FERROMAGNETIC RESONANCE // *Ferromagnetic Resonance* / ed. VONSOVSKII S. V. Pergamon, – 1966. – P. 12–77.
202. de Biasi R.S., Devezas T.C. Anisotropy field of small magnetic particles as measured by resonance // *J. Appl. Phys.* – 1978. – V. 49. – N. 4. – P. 2466.
203. Berger R., Bissey J.-C., Kliava J., Berger R., Bissey J.-C. Lineshapes in magnetic resonance spectra // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2000. – V. 12. – N. 44. – P. 9347.
204. Gazeau F., Shilov V., Bacri J.C., Dubois E., Gendron F., Perzynski R., Raikher Y.L., Stepanov V.I. Magnetic resonance of nanoparticles in a ferrofluid: evidence of thermofluctuational effects // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V. 202. – N. 2–3. – P. 535–546.
205. Nowitzki T., Carlsson A.F., Martyanov O., Naschitzki M., Zielasek V., Risse T., Schmal M., Freund H.-J., Bäumer M. Oxidation of Alumina-Supported Co and Co–Pd Model Catalysts for the Fischer–Tropsch Reaction // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – N.

24. – P. 8566–8572.
206. Нестеров Н.С., Сименцова И.И., Юданов В.Ф. М.О.Н. Сравнительное исследование процесса восстановления Со-содержащих катализаторов процесса Фишера-Тропша в среде водорода и сверхкритического изопропанола методом ФМР // Журнал структурной химии. – 2016. – V. 57. – N. 1.
207. Nesterov N.S., Pakharukova V.P., Martyanov O.N. Water as a cosolvent – Effective tool to avoid phase separation in bimetallic Ni-Cu catalyts obtained via supercritical antisolvent approach // J. Supercrit. Fluids. – 2017. – V. 130. – P. 133–139.

## Приложение 1. Расчет фазового равновесия с помощью решения уравнения Пенга-Робинсона

Расчет фазового равновесия проводили с помощью решения уравнения Пенга Робинсона для двухкомпонентной системы. Уравнение Пенга-Робинсона [Peng D.-Y., Robinson D.B. A New Two-Constant Equation of State // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. Vol. 15, № 1. P. 59–64]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}, \quad (1)$$

где  $P$  – давление,  $T$  – температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная и  $V$  – молярный объем. Параметры  $a(T)$  и  $b$  определяются следующим образом:

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}, \quad (2)$$

$$a(T) = \alpha(T)a(T_c), \quad (3)$$

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad (4)$$

$$\ln \alpha(T) = m \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) + n \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)^2, \quad (5)$$

где  $P_c$  и  $T_c$  – критическое давление и температура вещества, а параметры  $m$  и  $n$  определены для каждого вещества индивидуально [Adrian T. et al. High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide–water–polar solvent: review and modeling with the Peng–Robinson equation of state // J. Supercrit. Fluids. 1998. Vol. 12, № 3. P. 185–221.].

Для исследования поведения двухкомпонентных систем используются следующие правила:

$$b = \sum_{i=1}^{N_c} x_i b_i, \quad (6)$$

$$a = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} (1 - K_{ij}) x_i x_j \sqrt{a_i a_j}, \quad (7)$$

где  $K_{ii} = 0$ , а  $K_{ij} = K_{ji}$  и является параметром взаимодействия двух веществ, которые определяются экспериментально [Adrian T. et al. High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide–water–polar solvent: review and modeling with the Peng–Robinson equation of state // J. Supercrit. Fluids. 1998. Vol. 12, № 3. P. 185–221.],  $x$  – мольная доля вещества. Для расчета фазового равновесия использовался модифицированный код программы для пакета MATLAB [Nasri Z., Binous H.

Applications of the peng-robinson equation of state using MATLAB // Chem. Eng. Educ. 2009. Vol. 43, № 2. P. 115–124.]:

```
function f=flash(x)
global z
phi=0;
% Критические параметры и ацентрический фактор

% Для CO2 и метанола

% f = [0 0 0 0 0];
Pc=[7.38 8.09];
Tc=[304.1 512.6];
w=[0.228 0.559];
% Параметр взаимодействия между двумя веществами
kint = [0 0.051 ; 0.051 0];
% температура 40°C
T=273.15+40;
% приведенная температура
Tre=T./Tc;
Pre=x(5)./Pc;
% коэффициенты m, a, Ai, Bi, Aij, A, для уравнения Пенга-Робинсона
m=0.37464 + 1.54226.*w - 0.26992.*w.^2;
a=(1+m.*(1-Tre.^0.5)).^2;
Ap=0.45724.*a.*Pre./Tre.^2;
Bp=0.07780.*Pre./Tre;
Ab = [ 0 0 ; 0 0 ];
for i=1:2
    for j=1:2
        Ab(i,j)=(1-kint(i,j))*(Ap(i)*Ap(j))^0.5;
    end
end
end
```

```
Av=0;
for i=1:2
    for j=1:2
        Av=Av+x(i+2)*x(j+2)*Ab(i,j);
    end
end
Bv=0;
for i=1:2
    Bv=Bv+x(i+2)*Bp(i);
end
Bl=0;
for i=1:2
    Bl=Bl+x(i)*Bp(i);
end
Al=0;
for i=1:2
    for j=1:2
        Al=Al+x(i)*x(j)*Ab(i,j);
    end
end
Alsum=[0 0];
for i=1:2
    for j=1:2
        Alsum(i)=Alsum(i)+x(j)*Ab(i,j);
    end
end
Avsum=[0 0];
for i=1:2
    for j=1:2
        Avsum(i)=Avsum(i)+x(j+2)*Ab(i,j);
    end
end
```

```

% Факторы сжимаемости для газа и жидкости
rootsv = roots([1 -1+Bv Av-3*Bv^2-2*Bv -Av*Bv+Bv^2+Bv^3]);
rootsv=rootsv(imag(rootsv)==0);
Zv=max(rootsv);
rootsl = roots([1 -1+B1 A1-3*B1^2-2*B1 -A1*B1+B1^2+B1^3]);
rootsl=rootsl(imag(rootsl)==0);
Zl=min(rootsl);
% Коэффициенты фиктивности для газа и жидкости
phiv=exp((Zv-1).*Bp/Bv - log(Zv-Bv) - Av/(2*sqrt(2)*Bv)*log((Zv+(1+sqrt(2))*Bv)/(Zv+(1-
sqrt(2))*Bv)).*(2.*Avsum./Av-Bp./Bv));
phil=exp((Zl-1).*Bp/B1 - log(Zl-B1) - A1/(2*sqrt(2)*B1)*log((Zl+(1+sqrt(2))*B1)/(Zl+(1-
sqrt(2))*B1)).*(2.*A1sum./A1-Bp./B1));
% Константа равновесия
K=phil./phiv;
% Система из пяти алгебраических уравнений
for i=1:2
    f(i)=x(i+2)-K(i)*x(i);
end
for i=1:2
    f(i+2)=x(i)-z(i)/(1+phi*(K(i)-1));
end
f(5)=0;
for i=1:2
    f(5)=f(5)+z(i)*(K(i)-1)/(1+phi*(K(i) - 1));
end
clc
global z
clear sol
z=[0.0001 0.9999];
options = optimset('Display','off');
[X]=fsolve(@PT1_CO2_MeOH,[0.01 0.99 0.01 0.99 0.01],options); x0=X;
sol(1,1)=X(1);

```

```

sol(2,1)=X(3);
sol(3,1)=X(5);
for i=1:100
    z=[0.01*i 1-0.01*i];
    [X]=fsolve(@PT1_CO2_MeOH,x0,options);
    x0=X;
    sol(1,i+1)=X(1);
    sol(2,i+1)=X(3);
    sol(3,i+1)=X(5);
end
h=plot(sol(1,:),sol(3:,:),'b');
set(h,'linewidth',2)
hold on
h=plot(sol(2,:),sol(3:,:),'r');
set(h,'linewidth',2)
axis tight
xlabel('Мольная доля диоксида углерода')
ylabel('Давление, МПа')
grid on

```

Для системы CO<sub>2</sub>-метанол значение  $K_{ij} = 0.051$ , а для системы CO<sub>2</sub>-изопропанол значение  $K_{ij} = 0.1215$  [Adrian T., Wendland M., Hasse H., Maurer G. High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide–water–polar solvent: review and modeling with the Peng–Robinson equation of state // J. Supercrit. Fluids. – 1998. – V. 12. – N. 3. – P. 185–221].

## Приложение 2. Исследование каталитических характеристик систем Ni-Cu-SiO<sub>2</sub>, полученных методом осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода, в реакции гидродеоксигенации анизола

Синтез металлических Ni-Cu-содержащих систем, стабилизированных в матрице SiO<sub>2</sub>, проводили с помощью специализированного комплекса для диспергирования SAS-50 (Waters, USA, см. рис. 2.1). Параметры диспергирования: поток CO<sub>2</sub> 80 г/мин, поток раствора 2 мл/мин, температура 40 °С, сопло 0,004” (0,1016 мм), давление 150 бар. Суммарная концентрация Ni(OAc)<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O + Cu(OAc)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O во всех образцах для всех растворов образцов составляла соответственно 14,0 мг/мл. Содержание SiO<sub>2</sub> во всех образцах составляло 30 масс. %. Источником SiO<sub>2</sub> являлся золь, который осаждали совместно с ацетатами Ni и Cu из метанольного раствора в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>. Полученные после осаждения образцы прокаливали при температуре 300 °С на воздухе в течение 3 часов, скорость нагрева составляла 3 °С/мин для получения оксидной фазы. Восстановление проводили в токе H<sub>2</sub> (100 мл/мин) при температуре 450 °С в течение часа, скорость нагрева составляла 3 °С /мин. Образцы обозначали как Ni<sub>70-x</sub>Cu<sub>x</sub>Si<sub>30</sub>, где x - масс. % Cu в системе после восстановления.

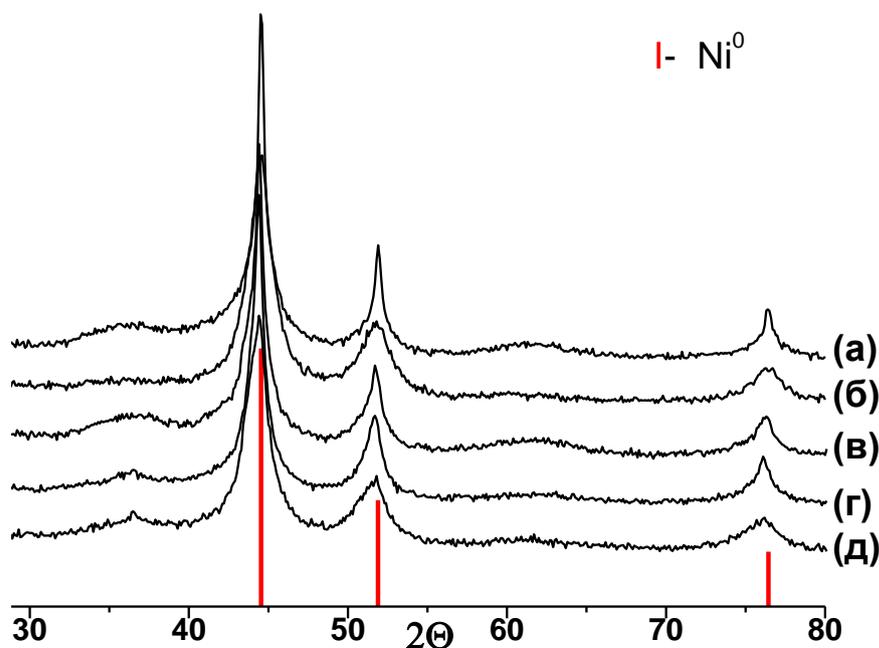


Рисунок 1П. Рентгенограммы образцов после восстановления при 450 °С в токе водорода: а) – Ni<sub>70</sub>Cu<sub>0</sub>Si<sub>30</sub>; б) – Ni<sub>65</sub>Cu<sub>5</sub>Si<sub>30</sub>; в) – Ni<sub>60</sub>Cu<sub>10</sub>Si<sub>30</sub>; г) – Ni<sub>55</sub>Cu<sub>15</sub>Si<sub>30</sub>; д) – Ni<sub>50</sub>Cu<sub>20</sub>Si<sub>30</sub>.

	Ni*		Ni <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub>	Cu*	A <sub>CO</sub> , м <sup>2</sup> /г	Поглощение СО, μмоль/г
	Параметр решетки, Å	D, нм	x			
Ni <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Si <sub>30</sub>	3.541	5.0	21.5	+	15,4	393
Ni <sub>55</sub> Cu <sub>15</sub> Si <sub>30</sub>	3.538	11.5	18.0	+	14	357
Ni <sub>60</sub> Cu <sub>10</sub> Si <sub>30</sub>	3.533	13.0	13.0	+	14	357
Ni <sub>65</sub> Cu <sub>5</sub> Si <sub>30</sub>	3.529	4.8	7.0	-	19	485
Ni <sub>70</sub> Cu <sub>0</sub> Si <sub>30</sub>	3.524	15.5	0	-	18,6	475

Таблица 1П. Структурные параметры фазы Ni\*, образующейся после восстановления в атмосфере водорода, удельная металлическая поверхность Ni\*, измеренная методом адсорбции СО - A<sub>CO</sub> и поглощение СО для образцов Ni<sub>70-x</sub>Cu<sub>x</sub>Si<sub>30</sub>.

Дифракционные картины образцов представлены на рисунке 1П. Дифракционные пики соответствуют фазе металлического никеля Ni<sup>0</sup> (PDF № 04-0850, пр. группа Fm $\bar{3}$ m, a=b=c=3.523 Å, α=β=γ=90°). Определенные параметры решетки представлены в таблице 1П. В случае медь-содержащих образцов, значения параметра решетки увеличены по сравнению со стандартным значением, что обусловлено образованием никель-обогащенного твердого раствора замещения Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> - Ni\*. С ростом количества меди в образцах наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки фазы Ni\*, что указывает на увеличение содержания меди в твердом растворе Ni\*. В таблице 1П представлены значения концентрации меди в твердых растворах Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>.

Небольшая асимметрия дифракционных линий на рентгенограммах образцов Ni<sub>60</sub>Cu<sub>10</sub>Si<sub>30</sub>, Ni<sub>55</sub>Cu<sub>15</sub>Si<sub>30</sub> и Ni<sub>50</sub>Cu<sub>20</sub>Si<sub>30</sub> (рис. 1П) указывает на возможное наличие примеси фазы металлической меди Cu<sup>0</sup> (PDF № 04-0836, пр. группа Fm $\bar{3}$ m, a=b=c=3.615 Å, α=β=γ=90°) или медь-обогащенного твердого раствора замещения Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> - Cu\*.

Каталитические характеристики систем в реакции гидродеоксигенации анизола определяли, используя установку высокого давления (Autoclave Engineers, США) объемом 300 мл. Реактор был оборудован магнитной мешалкой, термопарой, датчиком давления и системой регулирования скорости перемешивания, температуры, и давления. Перед реакцией восстановленный катализатор (0,3 г) активировали непосредственно в реакторе под потоком H<sub>2</sub> (100 мл/мин) в течение 1 ч при температуре 350 °С (скорость нагрева 10 °С/мин) и давлении 0,1 МПа. После активации 100 мл 15 об.% Анизола (99%, ACROS Organics, Бельгия) в гексадекане (99%, Sigma-Aldrich, Germany) помещали в

реактор при давлении 0,1 МПа без доступа воздуха для предотвращения окисления катализатора. Реактор герметизировали и нагревали до желаемой температуры со скоростью нагрева 10 °С/мин без перемешивания. Для изучения кинетики всех катализаторов реакцию гидродеоксигенации анизола проводили в изотермических условиях при температуре 320 °С. После достижения данной температуры в реактор подавали 6 МПа водорода. Начальная и конечная точка реакции соответствовали временам, когда перемешивание включалось и выключалось. Скорость перемешивания составляла 2000 об/мин. Во время реакции жидкие пробы продуктов реакции брали через определенные промежутки времени и анализировали.

Качественный анализ жидких продуктов гидродеоксигенации анизола и этилацетата проводили с использованием спектрометра Varian Saturn 2000 GC/MS, оборудованного ионной ловушкой и кварцевой капиллярной колонкой HP-5 ms (стационарная фаза: 5% фенил- 95% диметилполисилоксана, длина колонны 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм). Количественный анализ жидких продуктов гидродезоксигенации анизола проводили с использованием хроматографа Agilent Technologies GC-7820, снабженного капиллярной колонкой Zebtron ZB-5HT для анализа анизольных продуктов (стационарная фаза: 5% фенил-95% диметилполисилоксана, 30 мкл, 0,32 мм ≤ 0,25 мм). Для анализа использовали следующую температурную программу: 50 °С в течение 7 мин, 3 °С/мин в течение 43,3 мин, 180 °С в течение 3 мин. Компоненты реакционной смеси идентифицированы по времени удерживания на хроматограммах, которые определены отдельно для каждого компонента в процессе калибровки.

Превращение анизола проводили в избытке водорода в реакторе, поэтому скорость гидродеоксигенации анизола можно описать кинетическим уравнением первого порядка.

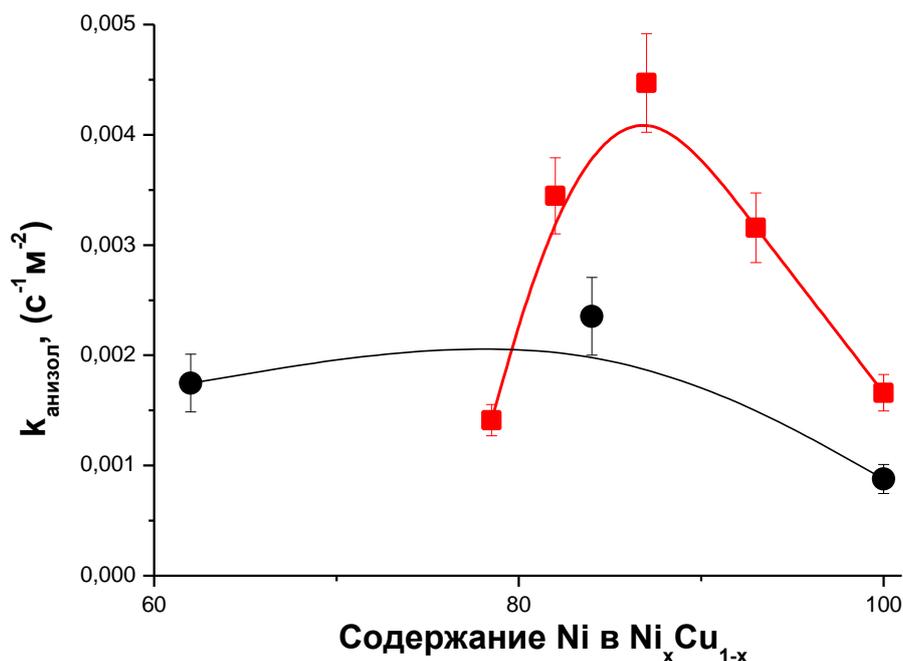


Рисунок 2П. Зависимость удельной константы скорости реакции разложения анизола –  $k_{\text{анисол}}$  ( $c^{-1} \cdot M^{-2}$ ) от содержания Ni в составе твердого раствора  $Ni_xCu_{1-x}$ : ■ (красный) - катализаторы  $Ni_{70-x}Cu_xSi_{30}$ , полученных методом осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода; ● (черный) – катализаторы, полученные путем разложения ацетатов Ni и Cu [1].

Зависимость удельной константы скорости реакции разложения анизола –  $k_{\text{анисол}}$  ( $c^{-1} \cdot M^{-2}$ ) для катализаторов  $Ni_{70-x}Cu_xSi_{30}$  и для катализаторов, полученных путем разложения ацетатов Ni и Cu, представлена на рисунке 2П. Видно, что максимальное значение  $k_{\text{анисол}}$  соответствует катализатору с составом твердого раствора  $Ni_{87}Cu_{13}$  или образцу  $Ni_{60}Cu_{10}Si_{30}$ . Полученные результаты, характеризующие активность твердых растворов никеля и меди с различным содержанием металлов, хорошо коррелируют с данными полученными в работе [1], где наибольшую активность проявляют катализаторы, на основе твердого раствора  $Ni_{84}Cu_{16}$ , состав которого близок к составу активных биметаллических частиц в образце  $Ni_{60}Cu_{10}Si_{30}$ . Следует отметить, что значения удельных констант скоростей реакции для катализаторов типа  $Ni_{70-x}Cu_xSi_{30}$  выше, чем значения констант для катализаторов, полученных из нитратов. Причины данных отличий требуют дальнейшего исследования.

<sup>1</sup> Khromova S.A. et al. Anisole hydrodeoxygenation over Ni-Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity // Appl. Catal. A Gen. 2014. Vol. 470. P. 261–270.

### Приложение 3. Благодарности

Автор диссертации выражает искреннюю благодарность коллегам, друзьям и членам семьи за помощь и поддержку, без которых выполнение данной работы было бы невозможно:

Научному руководителю д.х.н. Мартьянову О.Н. за веру в автора и терпение;

Сотрудникам ЛИПСПП ИК СО РАН к.т.н. Аборневу С.И., к.х.н. Данилюку А.Ф., Кириллову В.Л., к.х.н. Кожевникову И.В., к.ф.-м.н. Трухану С.Н., к.х.н. Чибиряеву А.М., Филиппову А.А., к.х.н. Шалыгину А.С., д.х.н. Юданову В.Ф., к.ф.-м.н. Якушкину С.С. за помощь в работе и консультации по полученным экспериментальным данным;

Винокурову З.С., к.х.н. Пахаруковой В.П., д.ф.-м.н. Цыбуле С.В. за проведение экспериментов РФА;

д.х.н. Романенко А.В. за ценные замечания по работе;

д.х.н. Минюковой Т.П., к.х.н. Сименцовой И.И. за помощь в предоставлении модельных катализаторов Фишера-Тропша;

к.х.н. Смирнову А.А., Ермакову Д.Ю., д.х.н. Яковлеву В.А. за проведение каталитических экспериментов и интерес к работе.