

На правах рукописи

Платонов Евгений Александрович

**Модифицирование каталитических и адсорбционных  
свойств нанесённых на силикагель металлов Cu, Ni, Co и  
оксидов NiO, ZnO**

специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Москва - 2016**

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Ягодский Виктор Дмитриевич**  
профессор кафедры физической и коллоидной химии  
Российский университет дружбы народов

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Кустов Леонид Модестович**  
заведующий лабораторией разработки и исследования  
полифункциональных катализаторов  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
доктор физико-математических наук, профессор  
**Фомкин Анатолий Алексеевич**  
заведующий лабораторией сорбционных процессов  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.М. Фрумкина РАН

**Ведущая организация:** Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «25» октября 2016 года в 14 ч 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212. 204.11 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева по адресу: 125047 Москва, Миусская пл., д.9. в конференц-зале (ауд.443)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.11,  
к.х.н., доцент

Н.М. Мурашова

### Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Модифицирование состояния поверхности металлов и оксидов, используемых в качестве катализаторов, для увеличения их активности и изменения селективности представляет собой важное в научном и практическом отношении направление исследований. Традиционный способ влияния на активность и селективность катализаторов – введение промоторов. В течение двух последних десятилетий использовалась предварительная обработка металлических катализаторов плазмой тлеющего разряда и высокочастотного разряда в газах ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ ); во многих случаях (реакции дегидрирования и изомеризации углеводородов, дегидрирование и дегидратация спиртов, синтез Фишера – Тропша) указанные плазмохимические обработки оказались весьма эффективными. В меньшей степени данный способ активирования изучен в случае оксидных катализаторов. В еще меньшей степени исследовалось влияние плазмохимических обработок на адсорбционные характеристики металлов и оксидов. В незначительной степени изучались изменения состава поверхности металла и структурных характеристик металлических частиц в зависимости от указанных обработок и присутствия промоторов, которые определяли изменения активности и селективности. В связи со сказанным представляется целесообразным в данной работе использовать различные типы плазмы для оценки ее влияния на характеристики модельной реакции дегидрирования изопропанола и реакции углекислотной конверсии метана на никелевых, кобальтовых и медных катализаторах и оксидах  $ZnO$  и  $NiO$ ; следует изучить адсорбцию изопропанола на этих катализаторах, а также оценить изменение состава поверхности металлов и структурных характеристик металлических частиц под влиянием плазмы и для сравнения под влиянием добавок промоторов.

**Цель работы** - оценить состав каталитически активных центров и структурные характеристики частиц никелевого, кобальтового и медного катализаторов в реакции дегидрирования изопропанола, зависящие от плазмохимических обработок и введения церия. Определить влияние указанных модифицирующих факторов на адсорбционные свойства данных катализаторов. Определить роль плазмохимических обработок в изменении адсорбционных, каталитических и кислотных характеристик  $NiO$  и  $ZnO$ . Для реализации задач работы использовали металлы, нанесенные на силикагель, активность которых определяли в проточных условиях с использованием хроматографов, а также в статических условиях в вакуумной установке. Изотермы адсорбции на металлах и оксидах определяли методом натекания через капилляр. Общую кислотность поверхности оксидов определяли по количеству адсорбированного пиридина из раствора в октане. Состав поверхности металлических катализаторов определяли методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Характеристики частиц металла определяли с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающего электронного микроскопа.

**Научная новизна работы.** *Впервые установлено, что предварительная обработка кобальтового, никелевого и медного катализаторов плазмой тлеющего разряда (в O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и Ar) и высокочастотного разряда в водороде увеличивают активность в реакции дегидрирования изопропанола вследствие формирования новых активных центров, включающих активный углерод. Обнаружено диспергирование частиц Ni и Cu, нанесенных на силикагель, после добавления церия к катализаторам. Впервые установлено, что адсорбция изопропанола при малых заполнениях поверхности на Ni, Co, Cu, а также на полупроводниковых оксидах NiO и ZnO описывается уравнением индуцированной адсорбции. Обнаружена зависимость изостерической теплоты и энтропии адсорбции на металлах (Ni, Co, Cu) и оксидах (ZnO и NiO) от плазмохимических обработок, связанная с изменением состава поверхности и образованием дефектов в частицах металлов и оксидов.*

**Практическая значимость работы.** Установлено многократное увеличение активности катализатора Co 5% масс./SiO<sub>2</sub> в реакции углекислотной конверсии метана до CO и H<sub>2</sub> после предварительной обработки катализатора плазмой тлеющего разряда в O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar и плазмой тлеющего разряда в H<sub>2</sub>. Обнаружено увеличение активности в реакции дегидрирования изопропанола на оксидах ZnO и NiO после предварительной обработки плазмой высокочастотного разряда в Ar и плазмой тлеющего разряда в O<sub>2</sub>.

**Апробация работы и публикации.** Результаты работы были представлены на XLVI Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии. Москва, РУДН 2010, Всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» РУДН 2011 – 2012, IV Международной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» Белгород, 2012, 6<sup>th</sup> International Conference on Chemistry and Chemical Education «Sviridov Readings 2012» Belarusian State University Minsk, 2012, XV - XVI Всероссийских симпозиумах с участием иностранных учёных «Актуальные проблемы теории адсорбции и адсорбционной селективности. Приоритетная проблема - нанопористые функциональные материалы» 2013-2014 г. Москва – Клязьма.

**Публикации.** По результатам исследования опубликовано 14 работ из них 6 публикаций в центральной печати и 8 тезисов конференций.

**Структура и объем работы** Диссертация изложена на 146 страницах. Состоит из введения, 6 глав, списка цитируемой литературы из 116 наименований; содержит 75 рисунков и 55 таблиц.

#### **Основное содержание работы.**

Во **введении** обоснована актуальность и изложена цель работы. В **литературном обзоре** описаны свойства плазмы и её влияние на состав поверхности катализаторов и адсорбентов, а также роль промотирующих добавок. Изложены результаты изучения каталитического дегидрирования изопропанола и углекислотной конверсии метана на металлах. Приведены

сведения об адсорбционных свойствах полупроводниковых оксидов ZnO и NiO. Описаны результаты применения метода рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) для исследования катализа на металлах.

**Экспериментальная часть.** В работе использовались никелевые, кобальтовые и медные катализаторы, нанесённые на силикагель и содержавшие 2% масс. Ni; 5% масс. Co; 5% масс. Cu, а в адсорбционных опытах - 20% Cu и 15% Ni и Co по массе. Некоторые образцы содержали добавки церия – 0,2% в случае Ni, 0,5% - в случае кобальта и меди. Катализаторы готовили пропиткой силихрома С-80,  $S_{уд.}=80\text{м}^2/\text{г}$ , растворами хлоридов и нитратов (церий вводили из нитрата) и подвергали восстановлению в токе водорода. В случае кобальтового катализатора добавляли также K и Hf - 0,5% от массы носителя. При исследовании адсорбции и реакции дегидрирования изопропанола использовали порошки NiO и ZnO марки х.ч. *Обработку катализаторов и адсорбентов в плазме тлеющего разряда* в кислороде, водороде и аргоне проводили в проточной электроразрядной установке переменного тока с частотой 50 Гц. *Обработку высокочастотной плазмой* в аргоне и водороде проводили в статических вакуумных условиях высокочастотный разряд получали в безэлектродной ячейке путём подачи высокой частоты 40,68 мГц. Средние размеры частиц катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). С этой целью использовали автоматический дифрактометр ДРОН-7. Тем же методом определяли микронапряжение в частицах металла –  $\epsilon$ . Размеры частиц Ni, нанесённого на силикагель, определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Jeol 2100F. Спектры РФЭС регистрировали при комнатной температуре на спектрометре XSAM-800 фирмы Kratos (Великобритания). Суммарную кислотность поверхности ZnO и NiO определяли по количеству адсорбированного пиридина из раствора в октане. Концентрацию пиридина в растворе определяли по УФ – спектру с использованием спектрофотометра СФК – 103. *Каталитическую активность* металлов и оксидов в *проточных* условиях в реакциях дегидрирования пропанола-2 и углекислотной конверсии метана определяли с использованием хроматографов ЛХМ – 8МД, ЛХМ-80, Кристалл 2000м. *Адсорбцию* пропанола-2 на металлах и оксидах изучали методом натекания через капилляр. Изотермы адсорбции определялись при малых степенях заполнения ( $\theta = 0-0,1$ ).

#### **Каталитическое дегидрирование $(\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$ на модифицированных медном, никелевом и кобальтовым катализаторах**

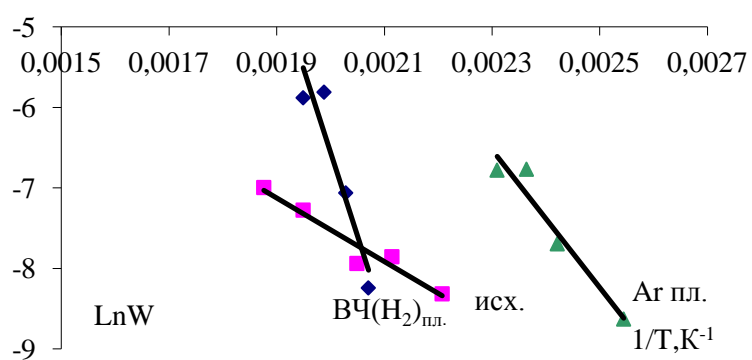
**Медный катализатор.** Исходный катализатор 1 состава 5% Cu масс./SiO<sub>2</sub>. Катализатор – 2 дополнительно включал Ce (0,5% по массе). Катализатор – 3 (0,75% Ce), катализатор 4 - 1% церия. Исходный катализатор предварительно подвергался обработке плазмой тлеющего разряда в Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и безэлектродной высокочастотной плазмой (ВЧ-H<sub>2</sub>). Катализаторы 2-4 обрабатывали в плазме O<sub>2</sub>. Предварительные опыты в *проточных условиях* в интервале 400-670К показали, что селективность по ацетону при всех температурах

составляет 90-100%, побочный продукт – пропан. При  $T=650\text{K}$  глубина превращения на исходном катализаторе составляла 20,9%, а после обработки в ВЧ- $\text{H}_2$  плазме – 42,5%, обработка аргоновой плазмой тлеющего разряда снижала активность (на 5,3% при 650K). Зависимость выхода ацетона от температуры в координатах уравнения Аррениуса оказалось линейной ( $R^2=0,94$ ). Экспериментальные значения энергии активации  $E_a$  и логарифма предэкспоненты  $\ln N_0$  и выход ацетона приведены в табл.1 Рост активности после обработки катализатора плазмой ВЧ-  $\text{H}_2$  связан с увеличением предэкспоненты  $\ln N_0$  – числом активных центров.

**Табл.1** - Значения энергии активации, логарифма предэкспоненты и выхода ацетона

Состояние катализатора	$E_a$ , кДж/моль	$\ln N_0$	N мкмоль/г·час
Исходный	35,2	9,3	2,3
После Ar пл.тл.р.	48,3	12,9	3,6
После ВЧ – $\text{H}_2$ плазмы	55,3	14,9	5,05

Кинетика дегидрирования изопропанола в статических условиях изучалась по зависимости давления водорода от времени  $P_{\text{H}_2}=f(t)$ , которая описывалась формулой :  $P_{\text{H}_2}= a \cdot t^n$  (1) и  $\ln P_{\text{H}_2}$



**Рис. 1** - Зависимости начальной скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса для  $\text{Cu } 5\% \text{ масс./SiO}_2$  – исх.; после обработки плазмой в Ar; после обработки в ВЧ( $\text{H}_2$ ) плазме. ( $p^0 = 4,0 \cdot 10^{-2}$  мм.рт.ст.)

$= \ln a + n \cdot \ln t$  (1)'. Скорость реакции  $W$  определяли из (1) в виде :  $W = dP_{\text{H}_2}/dt = a \cdot n \cdot t^{n-1}$  (2) Начальная скорость реакции при  $t=1$ мин от начала реакции  $W_1=a \cdot n$  (3). Начальные давления  $P_0$  изопропанола составляли от  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $8 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. Зависимость начальной скорости от начального давления представляли в виде  $W_1=kP_0^m$  (4). Порядки реакции  $m$

определяли из линейной зависимости  $\ln W_1 = \ln k + m \ln P_0$  (4)'. Температурную зависимость скорости реакции измеряли до и после обработки катализатора плазмой тлеющего разряда в Ar,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и ВЧ- $\text{H}_2$  - плазмой, на рис.1 приведен пример таких зависимостей. В табл. 2 приведены кинетические параметры медного катализатора, полученные до и после плазмохимических обработок. Активность медного катализатора росла, особенно резко после обработки ВЧ -  $\text{H}_2$  плазмой, за счет предэкспоненты  $K_0$ , - роста числа каталитически активных центров.

**Табл.2** - Зависимость кинетических параметров реакции дегидрирования изопропанола от плазмохимических обработок.  $E$ -энергия активации (кДж/моль),  $K_0$ -предэкспонента( $\text{мин}^{-1}$ ),  $K_{500}$  – константа скорости при 500 К( $\text{мин}^{-1}$ ),  $m$ -порядок реакции

Состояние	$E$ , кДж/моль	$K_0$ , $\text{мин}^{-1}$	$K_{500}$ , $\text{мин}^{-1}$	$m$
Исходное	32.7	66.7	0.025	0.82
Ag пл.тл.р.	71.0	$9.6 \times 10^6$	0.4	1.48
O <sub>2</sub> пл.тл.р.	79.8	$9.8 \times 10^7$	0.42	0.84
H <sub>2</sub> пл.тл.р.	82.5	$1.5 \times 10^9$	3.5	1.73
ВЧ-H <sub>2</sub> плазма	172.5	$1.5 \times 10^{19}$	13.8	1.83

Из табл.2 следует, что в случае Cu 5%масс./SiO<sub>2</sub> плазмохимические обработки формируют дополнительное число активных центров с пониженной каталитической активностью (рост  $E_a$ ). Эти результаты согласуются с данными, полученными в проточных условиях ниже 500 К для Ag и ВЧ-H<sub>2</sub> плазмы (табл.1). Наблюдаемые изменения порядка реакции  $m$  под влиянием плазмохимических обработок указывают на изменения стадийной схемы реакции. *Добавки церия*, как и обработки плазмой, сопровождаются увеличением энергии активации и предэкспоненты; рост активности ( $K_{500}$ ) связан с увеличением  $K_0$ . Обработка катализаторов, содержащих Се, плазмой ВЧ-H<sub>2</sub> снижала их активность. *Методом РФА* определяли влияние плазмохимических обработок на средний диаметр частиц Cu:  $D$  (20 нм) и микронапряжение в кристалле -  $\epsilon$ . После обработки плазмой в O<sub>2</sub>, Ag и H<sub>2</sub> размеры частиц увеличивались ~ в 1,5 раза. После обработки катализатора в аргоновой плазме микронапряжение увеличилось в 2 раза, после обработки в H<sub>2</sub>-плазме изменений  $\epsilon$  практически не происходило, в O<sub>2</sub>-плазме микронапряжение уменьшилось на 10%. Общая площадь поверхности металла в приближении сферической формы частиц меди уменьшилась в соответствии с формулой (5) в 1,4 – 1,76 :  $S = 6m/\rho D$  (5), где  $m$  – масса металла,  $\rho$  – плотность металла. После плазмы в O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> микронапряжение  $\epsilon$  практически не изменялось. Следовательно, рост активности в этих случаях не был связан с размерами частиц и со структурой поверхности металла, а зависел от его состава. Аргоновая плазма в 2 раза увеличивала значение  $\epsilon$ , что указывает на формирование в этом случае дополнительных дефектов, образующих новые активные центры. *По данным РФЭС* на поверхности присутствуют Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, а в условиях катализа возможно наличие Cu<sup>0</sup>. Обработка катализатора плазмой ВЧ-H<sub>2</sub> сопровождается появлением связей Cu – Si или Cu-O-Si, а также увеличением доли компонента углерода C1s с энергией связи 285,4 – 285,02 эВ на 16%, что указывает на возможность участия этой формы углерода в образовании дополнительных активных центров, за счёт которых увеличивается активность. Добавление церия к исходному катализатору 0,5% и 0,75% масс., а также после его обработок всеми видами плазмы, показало, что *по данным РФА* все эти образцы рентгеноаморфны. После введения церия наблюдалось резкое увеличение активности от 17 до 1400 раз, которое можно объяснить тем, что потенциал ионизации атомов Се – 5,54 эВ, а атомов Cu – 7,73 эВ, поэтому при контакте атома Се с поверхностью частиц Cu происходит

смещение электронной плотности от церия к меди, что приводит к образованию новых центров катализа.

**Никелевый катализатор.** В проточных условиях опыты проводили в случае исходного катализатора Ni 2%масс/SiO<sub>2</sub> в интервале 390 - 460 К, а в случае катализатора, содержащего церий (0,2% Се масс), в интервале 330-383 К. Селективность по ацетону во всех случаях составляла 97-99%. Глубина превращения пропанола-2 Y(%) на Ni 2 %мас./SiO<sub>2</sub> резко увеличивалась после введения церия, температура начала реакции снижалась на 40 К. Выход ацетона возрастал на порядок в присутствии церия во всем температурном диапазоне вследствие роста числа активных центров. В статических условиях кинетику реакции изучали в интервале 393 – 433 К и начальных давлений от 0,02 до 0,06 мм рт. ст. на никелевом и никель-цериевом катализаторах, как и в проточных условиях, резкий рост активности происходил вследствие образования многочисленных центров низкой активности. Порядок реакции близок к первому. Данные РФЭС свидетельствуют о том, что в обоих образцах никель находится в форме Ni<sup>+2</sup>, а церий преимущественно в виде Се<sup>+3</sup> ( в условиях катализа возможно присутствие форм Ni<sup>+</sup>, Ni<sup>0</sup>). Доля никеля в присутствии церия в поверхностном слое уменьшалась возможно вследствие его диффузией в объем катализатора, а доля углерода росла. Оценка размеров частиц никеля с помощью просвечивающего микроскопа Jeol 2100F показала, что диаметры частиц Ni при добавках Се в среднем уменьшены приблизительно в 1,5 раза. Следовательно, в присутствии церия поверхность частиц металла увеличена в 1,5 раза. Этот результат сходен с результатами, полученными методом РФА для меди (диспергирование частиц Cu размером ~ 20 нм до рентгено-аморфного состояния). Изменения кинетических характеристик никелевого катализатора и содержащего церий исследовали до и после обработки плазмой различного состава. Все способы плазмохимических обработок исходного катализатора многократно увеличивали константу скорости реакции (K<sub>500</sub> мин<sup>-1</sup>/г). В случае обработки катализатора, содержащего церий ВЧ-Аг плазмой константа скорости увеличивается незначительно (в 1,5 раза). Во всех случаях (тлеющий разряд в О<sub>2</sub> и в Аг, ВЧ – Аг, ВЧ - (Аг + Н<sub>2</sub>)) за исключением действия тлеющего разряда в Н<sub>2</sub> наблюдалось увеличение энергии активации E и LnK<sub>0</sub>; Рост активности в этих случаях обусловлен ростом числа активных центров. В случае Н<sub>2</sub> плазмы тлеющего разряда, увеличение активности связано с образованием более активных центров, число которых уменьшается. Последовательное действие аргоновой и водородной высокочастотной плазмы ((ВЧ - (Аг + Н<sub>2</sub>)) весьма существенно увеличивает активность за счёт роста предэкспоненты (числа активных центров). Методом РФЭС определяли изменение состава поверхности после обработки плазмой ВЧ-Аг и аргоновой плазмой тлеющего разряда. Анализ изменений в спектрах РФЭС приводит к заключению, что ВЧ-Аг плазма обладает более высокой восстановительной способностью, чем плазма тлеющего разряда в Аг и что в состав новых активных центров после плазмы ВЧ-Аг входит форма углерода с энергией связи 285,9 эВ.



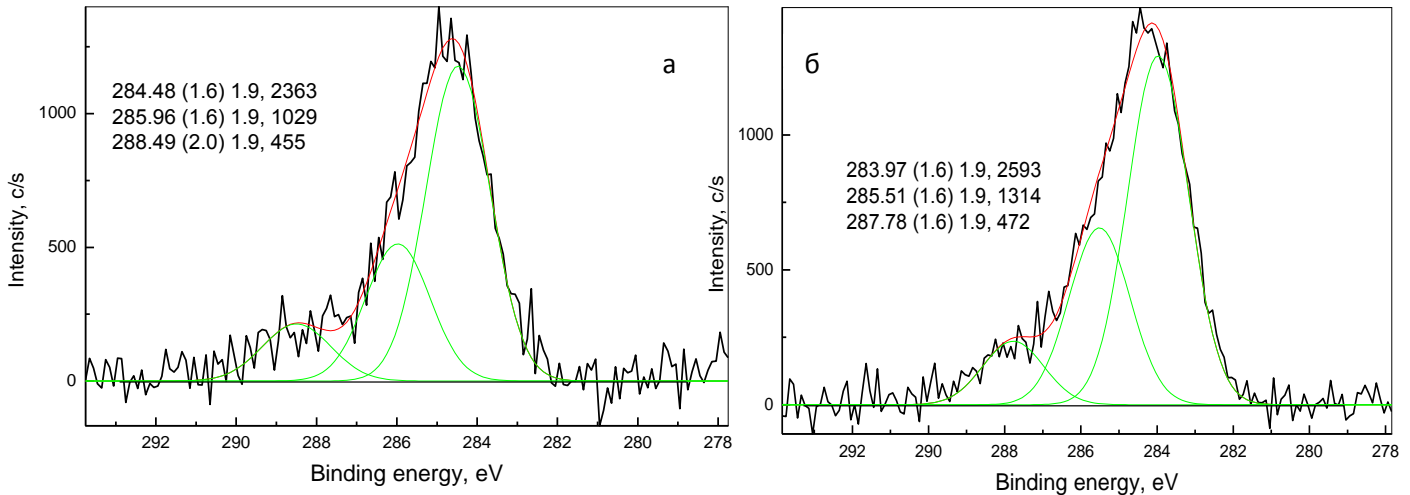


Рис. 2 - Линия C1s. а)исходный образец никелевого катализатора б)после обработки плазмой ВЧ - Ar

Ранее в [5] экспериментально было найдено и в результате квантово-химического расчёта [6] обнаружено, что в состав активного центра входит атом Н, поэтому есть основание считать, что активный центр наряду с никелем включает атомы Н и С.

**Кобальтовый катализатор. Роль промоторов.** Характеристики исходного образца сравнивали с образцами, которые содержали добавки церия, калия и гафния: (Со 5% + Се 0,5% )масс./SiO<sub>2</sub>, (Со 5% +К 0,5% )масс./SiO<sub>2</sub> и (Со5% + Hf 0,5%)масс./SiO<sub>2</sub>. Определяли влияние указанных добавок на каталитическую активность, а также зависимость активности от предварительных обработок исходного образца плазмой тлеющего разряда в O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar и высокочастотными разрядами в H<sub>2</sub> и Ar. Опыты в проточных условиях при добавке церия снижалась энергия активации от 109,3 до 90 кДж/моль при некотором уменьшении предэкспоненты. Добавка калия сопровождается снижением энергии активации до 82,3 кДж/моль, что также вызывало рост активности. В статических условиях в присутствии Се и К реакция протекала на гораздо менее активных центрах, число которых резко увеличивалось. Следовательно, как исходный образец катализатора, так и его модифицированными добавками образцы, обладали широким спектром неоднородности центров по их каталитической активности. Введение гафния не влияло на активность. Плазмохимические обработки в проточных условиях показали, что на катализаторе (Со 5%масс./SiO<sub>2</sub>) и на том же катализаторе после обработки тлеющим разрядом в O<sub>2</sub>, Ar глубина превращения пропанола -2 достигала 60 - 80 %. Наряду с ацетоном происходило образование небольшого количества пропана. Селективность составляла 95-97%.

Табл.3 - Параметры уравнения Аррениуса в различных условиях проведения опытов

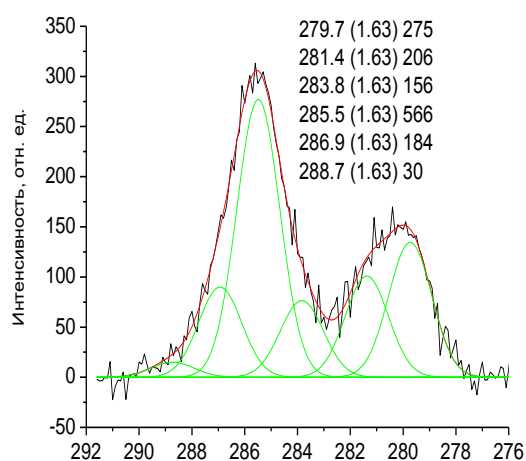
Состав	Со 5%масс./SiO <sub>2</sub>	Со 5% + O <sub>2</sub> пл.тл.р.	Со 5% + Ar пл.тл.р.	Со 5% + ВЧ-H <sub>2</sub> пл.
Е, кДж/моль	109,3	70,0	55,4	107,5
LnN <sub>0</sub>	19,4	12,3	9,56	19,8
N <sub>500</sub> · 10 <sup>-4</sup> мкмоль/Г·час	1,7	13,6	250	25

Из табл.5 видно, что после всех плазмохимических обработок активность катализатора в различной степени возрастала. вследствие снижения энергии активации. Результаты опытов в статических условиях представлены в табл. 4

**Табл.4** - Зависимость кинетических параметров кобальтового катализатора от плазмохимических обработок

Образец	Co 5% масс./SiO <sub>2</sub>	Co 5% + O <sub>2</sub> пл.тл.р.	Co 5% + Ar пл.тл.р.	Co 5% + ВЧ-H <sub>2</sub> пл.
E, кДж/моль	31,4	91,3	38,6	93,5
LnK <sub>0</sub>	11,7	41,3	14,77	42,4
K <sub>500</sub> , мин <sup>-1</sup>	61,6	2,6•10 <sup>8</sup>	230	4,5•10 <sup>8</sup>
m	1,2	0,83	0,9	1,1

Все плазмохимические обработки увеличивают активность. Наиболее резкое увеличение активности за счёт роста предэкспоненты наблюдается при обработке катализатора кислородной плазмой тлеющего разряда и ВЧ –H<sub>2</sub> плазмой. Спектры РФЭС показали, что во всех состояниях энергия связи пика Co 2 p<sub>3/2</sub>, равная 782,5 эВ, соответствует Co<sup>+2</sup> и не изменяется после всех форм модификации, в условиях катализа в присутствии водорода он может находиться в нейтральной форме, при всех обработках его содержание в поверхностном слое понижалось за счет диффузии в объем. Анализ спектра углерода свидетельствует о том, что изменения состояния углерода в поверхностном слое катализатора позволяют предположить, что рост активности под влиянием плазмохимических обработок связан с участием углерода в формировании новых активных центров: в состав центров высокой активности входит углерод, энергия связи пика C1s



**Рис.3** - Разложение фотоэлектронного спектра C 1s образца содержащего церий.

Столбец 1-энергия связи, 2-ПШПВ

которого равна 282,1 эВ. Введение Ce в катализатор, увеличивающее содержание кобальта, приводит к отношению Ce/Co = 0,105, что близко к его содержанию в объёме (активности). Из разложения пика C1s на компоненты (рис.3) видно появление нового компонента с энергией связи 279,7 эВ, являющегося отражением дифференциальной зарядки поверхности, связанной с появлением новой формы углерода. Возможно эта форма также входит в состав многочисленных малоактивных центров катализа. Рентгенодифракционные линии образца стали более узкими, появились дополнительные

отражения Co, что указывает на увеличение кристалличности и более совершенную кристаллическую структуру Co этого образца, по сравнению с исходным образцом. Введение Ce существенно искажает размеры кристаллической решетки Co. Ковалентные и ионные

радиусы Се в  $\sim 1.5$  раза больше аналогичных радиусов Со, что и проявлялось в увеличении параметра кристаллической решетки  $a$  и ее объема  $v_0$ . При этом параметр кристаллической решетки  $c$  несколько уменьшился, что может указывать на возникновение более сильного взаимодействия между слоями атомов базисных плоскостей. Значения средних диаметров частиц увеличиваются при введении Се, при этом частицы металла принимают вытянутую форму. Среднее значение микронапряжения  $\epsilon$  снижается после ВЧ –  $H_2$  обработки катализатора и увеличивается в 2 раза в присутствии церия. Существенные изменения величин диаметров частиц, а также величины  $\epsilon$  в присутствии церия, указывает на роль этого фактора при изменении активности.

### Углекислотная конверсия метана на кобальтовом катализаторе

Углекислотную конверсию метана изучали в проточных условиях на исходном образце  $Co5\%$  масс./ $SiO_2$  и на том же образце, обработанном плазмой тлеющего разряда в  $O_2$ , Ar и ВЧ- $H_2$ . Использовали также образцы, содержавшие добавки Се, К и Hf:  $(Co5\% + 0,5\%Ce)$  масс./  $SiO_2$ ,  $(Co5\% + 0,5\%K)$  масс./  $SiO_2$  и  $(Co5\% + 0,5\%Hf)$  масс./  $SiO_2$ . Состав исходной смеси  $CH_4 : CO_2 = 1:1$ . В диапазоне температур  $700-900^\circ C$  были обнаружены  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ , наблюдалось также образование воды. Глубина превращения метана  $CH_4$  при  $800-820^\circ C$  после всех плазмохимических обработок увеличивалась в 3-5 раз, а температура начала реакции снижалась на  $40-50^\circ C$ . В табл.6 приведены значения экспериментальной энергии активации конверсии  $CH_4$ , логарифма предэкспоненты и количество прореагировавшего  $CH_4$  при температуре  $800^\circ C$

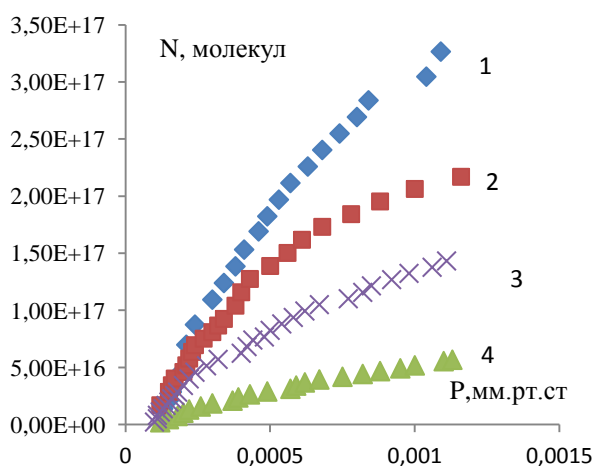
**Табл.5** - Значения энергии активации  $E$ , логарифма предэкспоненты  $\ln N_0$  и количества прореагировавшего  $CH_4$  при  $800^\circ C$

Состояние образца	$E$ , кДж/моль	$\ln N_0$	$N_{800}$ мкмоль/ г·час
Исходное	317	39,5	52
ВЧ- $H_2$	326,1	41,6	164
$O_2$ пл.тл.р	274,3	36,7	403
Ar пл.тл.р	264	34,5	134,3

Из табл.5 видно, что количество прореагировавшего метана увеличивается в несколько раз после плазмохимических обработок. После введения Се, К и Hf наблюдалось уменьшение конверсии  $CH_4$  и  $CO_2$  в интервале  $790-900^\circ C$  по сравнению с конверсией  $CH_4$  для исходного образца. Как и в случае конверсии  $CH_4$ , конверсия  $CO_2$  существенно растет после плазмохимических обработок и начинается при более низких (на  $30-50^\circ C$ ) температурах. В соответствии с ростом конверсии  $CH_4$  и  $CO_2$  в тех же опытах наблюдали увеличение выхода смеси ( $CO + H_2$ ). Таким образом, обработка катализатора  $Co5\%$ масс./ $SiO_2$  плазмой тлеющего разряда в кислороде и аргоне, а также высокочастотной плазмой в водороде многократно увеличивает активность основной реакции углекислотной конверсии метана, вследствие формирования новых центров катализа. Введение добавок церия, калия и гафния снижают величину конверсии  $CH_4$  и  $CO_2$  и поэтому их практическое использование нецелесообразно.

### Адсорбция изопропанола на медных, никелевых и кобальтовых катализаторах, нанесённых на силикагель

Адсорбция изопропанола изучалась методом натекания через капилляр на образцах Me X% масс/SiO<sub>2</sub> с повышенным содержанием металла X=20% для Cu и X = 15% для Ni и Co. После пропитки образцов силикагеля солями хлоридов их восстанавливали в ступенчатом режиме. Перед началом адсорбционных опытов образцы прокаливали при 350<sup>0</sup> С при откачке до ~10<sup>-5</sup> мм рт.ст. в течение 2 час. для снижения числа поверхностных гидроксильных групп носителя и восстанавливали водородом при 300-350<sup>0</sup>С. Адсорбция изучалась на исходных образцах и после их модифицирования в плазме тлеющего разряда в Н<sub>2</sub>, О<sub>2</sub> и Ar и плазмой (ВЧ-Н<sub>2</sub>), а также после введения церия. Изотермы адсорбции определяли в интервале 273-323К и в интервале равновесных давлений от 1,0·10<sup>-4</sup> до 1,2·10<sup>-3</sup> мм.рт.ст. Долю прочной (не удаляемой откачкой при температуре опыта), обратимой и обратимой индуцированной адсорбции, которая появлялась на свободных участках поверхности металла вследствие изменения электронной плотности металла, определяли по расхождению изотерм полученных в первом и втором натекании через капилляр по формуле:  $\beta = \frac{N_2 - N_1}{N_1} \cdot 100\%$  (6), где N<sub>1</sub> – число адсорбированных молекул при первом натекании, N<sub>2</sub> - при втором. Если  $\beta < 0$  то преобладает прочная адсорбция, если  $\beta > 0$  то – индуцированная,  $\beta = 0$  – обратимая адсорбция. Преобладание прочной или индуцированной адсорбции зависело от температуры и типа используемой плазмы. Доля прочной адсорбции составляла от 4 до 70%. В случае кобальтового катализатора после обработки плазмой тлеющего разряда в О<sub>2</sub> наблюдалась



**Рис.4** - Изотермы адсорбции изопропанола на образце Ni15 масс%/SiO<sub>2</sub> при температурах 273(1), 283(2), 293(3), 303K(4)

только прочная адсорбция, а в случае медного и никелевого катализаторов – только индуцированная. По данным РФА поверхность частиц металла составляла несколько квадратных метров, степень заполнения поверхности адсорбированными молекулами составляет сотые доли и не превышает  $\theta = 0,1$ .

Обратимая адсорбция закономерно возрастала с понижением температуры. На рис.4 показана изотерма адсорбции изопропанола на никелевом катализаторе. Изотермы аналогичной формы были получены на медном и кобальтовом катализаторе в

интервале от -30 до +30<sup>0</sup>С (всего 66 изотерм). Значения изостерических теплот адсорбции  $q_{st}$  и энтропий адсорбции  $\Delta S^0 = S_r - S_a$  для кобальтовых, никелевых и медных катализаторов приведены в таблицах 6 – 8.

**Табл.6** - Термодинамические характеристики адсорбции для образцов кобальтового катализатора

Образец	Co15% масс./SiO <sub>2</sub>			
	исх.	+Ce	+Ag пл.тл.р.	+O <sub>2</sub> пл. тл.р.
q <sub>st</sub> , кДж/моль	18,8	43,8	29,6	41,4
ΔS <sup>0</sup> , Дж/моль <sup>0</sup> К	62,3	150,4	102	143,3

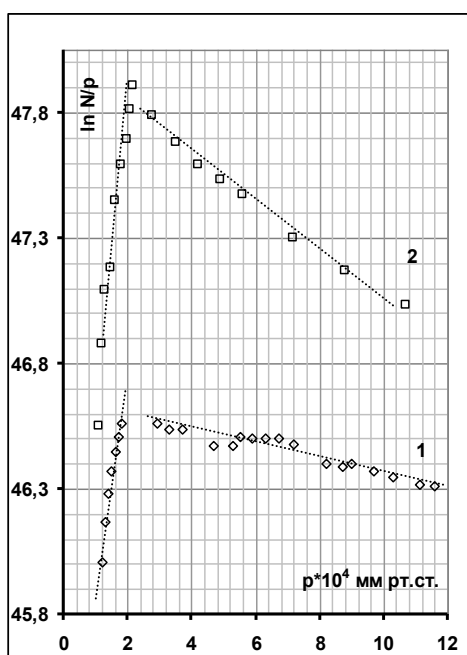
**Табл.7** - Термодинамических характеристики адсорбции для образцов никелевого катализатора

Образец	Ni 15% масс./SiO <sub>2</sub>				Ni 15% масс.+ Ce 0,15% масс/SiO <sub>2</sub>
	исх.	Ag пл.тл.р.	ВЧ-H <sub>2</sub> пл.	O <sub>2</sub> пл.тл.р.	
q <sub>st</sub> , кДж/моль	23,7	18,2	38,1	20,8	33,8
ΔS <sup>0</sup> , Дж/(К·моль)	84,0	63,5	134,9	73,6	151,9

**Табл.8** - Термодинамические характеристики адсорбции для медного катализатора

Образцы	Cu20% масс. /SiO <sub>2</sub>	Cu20% масс.+Ce4%/SiO <sub>2</sub>	Cu20% масс. /SiO <sub>2</sub> +Ag пл.тл.р.	Cu20% масс. /SiO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> пл.тл.р.	Cu20% масс. /SiO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> пл.тл.р.
	q <sub>st</sub> , кДж/моль	9,2	33,4	33,4	22,5
ΔS <sup>0</sup> , Дж/моль К	41,3	155,0	130,8	92,8	130,4

Из данных РФЭС и РФА следует, что Се и некоторые формы углерода C1s (284.2; 285.2; 297.7 эВ) при взаимодействии с частицами металлов увеличивают значения q<sub>st</sub>. Влияние плазмохимических обработок на значения q<sub>st</sub> связано с различным количеством активных



**Рис. 5** - Изотермы адсорбции изопропанола в координатах уравнения (7) при температуре 293 К для образцов катализатора: Ni 15% масс./SiO<sub>2</sub> (1); (Ni 15% масс.+ Ce 4% масс.)/SiO<sub>2</sub> (2)

форм углерода в катализаторах. *Изотермы обратимой адсорбции* изопропанола описывались уравнением индуцированной адсорбции, теория которой изложена в [1,2,3]. Согласно этой теории изотермы адсорбции могут быть представлены в координатах уравнения  $\ln N = A' - Dp + \ln p$  (7). На всех образцах, при всех температурах наблюдалось спрямление изотерм в координатах уравнения (7)  $\ln(N/P) - P$ . При  $0 - 4 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст., наклон этой зависимости был положительным, а при более высоких значениях равновесного давления – отрицательным. На рис.5 в качестве примера приведены изотермы адсорбции пропанола - 2 в координатах уравнения (7) на медном катализаторе. Из наклона этих прямых определяли параметр D, который согласно теории [4], равен тангенсу угла наклона:  $D = V_{12} \cdot (V_0/V_{11}) \cdot (C/RT)$  (7). Здесь C - константа, V<sub>11</sub>- вириальный коэффициент взаимодействия электронов на поверхности металла друг с другом, V<sub>12</sub> - вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие

«частица адсорбата (атом или молекула) - электрон». Если  $V_{12} < 0$ , то адсорбированная частица заряжена положительно (нейтрально), а если  $V_{12} > 0$ , то – отрицательно. Оказалось, что при самых низких давлениях  $V_{12} < 0$ , т.е. на адсорбированных молекулах локализуется положительный (нейтральный) заряд. Большая часть молекул адсорбируется на других центрах, где заряд адсорбированных молекул является слабо отрицательным. Поляризующее действие силового поля в наименьшей степени проявляется в случае меди, что согласуется с наиболее низким значением изостерической теплоты адсорбции по сравнению со случаем кобальтового и никелевого катализаторов. В присутствии церия поляризуемость отрицательно и положительно заряженных частиц увеличивается по сравнению с исходным катализатором, что также согласуется со значением теплоты адсорбции. Связь теплоты адсорбции с характером поляризации сохраняется и в случае обработки образцов кислородной плазмой. Изменение состава поверхности модифицированных катализаторов проявляется в появлении новых центров адсорбции. На это указывает изменение значений  $q_{st}$ .

### Адсорбция $(CH_3)_2CHOH$ и его дегидрирование на оксидах NiO и ZnO

Адсорбцию изопропанола на полупроводниковых оксидах изучали в связи с применимостью к ним модели индуцированной адсорбции. Определяли изотермы адсорбции изопропанола на оксидах NiO и ZnO, определяли общую кислотность этих оксидов, а также изучали влияние плазмы тлеющего разряда в кислороде и высокочастотной плазмы в аргоне (ВЧ-Ar) на адсорбционные и каталитические характеристики NiO и ZnO, а также на кислотность их поверхности. Исследовали дегидрирование изопропанола. Адсорбцию изучали в интервале температур 234 - 303К. Удельная поверхность NiO  $S_{уд} = 13 м^2/г$  не зависела от плазмохимических обработок, в случае ZnO  $S_{уд} = 8,2 м^2/г$ , после обработки плазмой тлеющего разряда в  $O_2 - 8,05 м^2/г$ , а после обработки плазмой ВЧ- Ar –  $9.4 м^2/г$ .

**Оксид ZnO.** До и после плазмохимических обработок оксида преобладала прочная

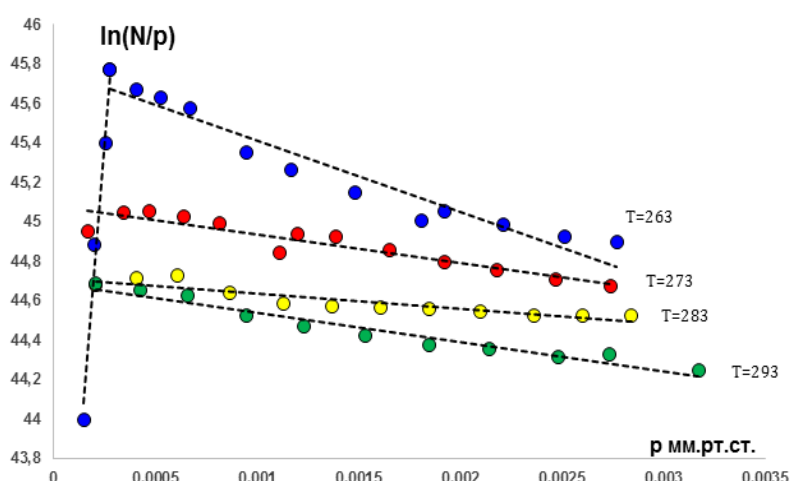


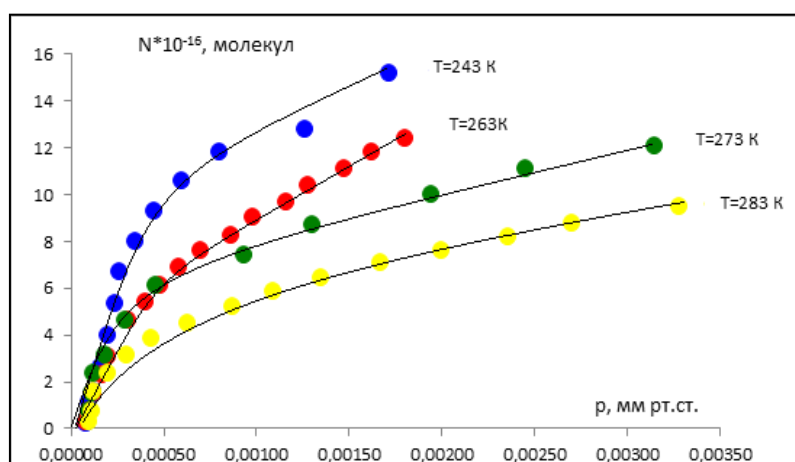
Рис.6 - Изотермы адсорбции пропанола-2 на образце ZnO+ВЧ(Ar) в координатах  $\ln(N/p) - p$

адсорбция ( $\beta < 0$ ) которая составляла 8-9%. Индуцированная адсорбция наблюдалась только после обработки в  $O_2$  плазме при  $T = 283$  К. Обработка ZnO в плазмах  $O_2$  и ВЧ - Ar увеличивало число кислотных центров, определявшихся по количеству адсорбированных молекул пиридина.

Корреляция между числом кислотных центров и количеством адсорбированного изопропанола отсутствовала. Это

означает, что кислотные центры не являются центрами адсорбции. Наблюдалась положительно заряженная форма молекул при всех температурах в области давлений  $p < 4 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст., а при более высоких давлениях адсорбированные молекулы заряжены отрицательно.

**Оксид NiO.** В этом случае преобладает ( $\beta < 0$ ), т.е., прочная адсорбция и её доля составляет 60 – 75%. На рис. 7 в качестве примера показаны изотермы обратимой адсорбции при разных температурах, относящиеся к исходному оксиду никеля. В этом случае значения  $q_{st}$  и  $\Delta S^0$  после плазмохимических обработок уменьшались, что можно объяснить понижением электронной плотности на поверхности оксида никеля, приводящее к



**Рис. 7 - Изотермы адсорбции изопропанола при разных температурах на исходном оксиде никеля**

уменьшению энергии связи адсорбат – адсорбент. Предельные количества адсорбированного пиридина уменьшались после плазмохимических обработок:  $\Gamma_{\max}$  (моль/м<sup>2</sup>) =  $1,67 \cdot 10^{-6}$  (исходный образец),  $1,47 \cdot 10^{-6}$  (ВЧ–Аг плазма),  $0,86 \cdot 10^{-6}$  (O<sub>2</sub> плазма тлеющего разряда). Эти данные характеризуют изменение общей кислотности –

лььюисовской и брэнстедовской. Уменьшение числа кислотных центров после плазмохимических обработок согласуется с уменьшением числа адсорбированных молекул изопропанола. Это даёт основание считать кислотные центры центрами адсорбции изопропанола наряду с центрами другой природы.

#### **Каталитические превращения изопропанола на оксидах цинка и никеля**

Результаты изучения адсорбции были дополнены исследованием влияния плазмохимических обработок и роли кислотности на каталитические характеристики реакции превращения изопропанола. Реакция дегидрирования изопропанола определялась в интервале температур 533 – 643 К в режиме нагрева и охлаждения катализатора.

**Оксид ZnO.** Опыты проводили в проточных условиях в интервале температур 530 – 640 К. Использовали исходный образец ZnO, а также тот же образец, предварительно обработанный плазмой тлеющего разряда в кислороде и высокочастотной плазмой в аргоне. Во всех случаях продуктом реакции был ацетон. Глубина превращения изопропанола увеличивалась после плазмохимических обработок в 1,66 -1,70 раза. В интервале 543 - 573К энергия активации увеличилась с 40,2 кДж/моль до 82 кДж/моль,  $\ln N_0$  от -5,7 до 10 (O<sub>2</sub> пл.тл.р.) и до 120,5 кал/моль и  $\ln N_0$  до 11(ВЧ–Аг), поэтому рост активности ниже 573 К

связан с формированием большого числа центров низкой активности. При высокой температуре (573-623K) оба параметра практически не изменялись, и некоторый рост активности обусловлен ростом предэкспоненты до значения - 5. Выход ацетона линейно увеличивался с ростом числа кислотных центров (при  $T = 593K$ ) после плазмохимических обработок. Это дает основание считать, что кислотные центры могут быть центрами каталитической активности.

**Оксид NiO.** Глубина превращения после плазмохимических обработок в интервале 533 – 640K увеличивалась в 3,9 - 5,6 раз. Существенный рост активности, как при повышении, так и при понижении температуры (несмотря на некоторую дезактивацию при понижении температуры) в обоих случаях связан с уменьшением энергии активации. Это означает, что после плазмохимических обработок происходит образование более активных, но несколько менее многочисленных каталитически активных центров. В случае NiO корреляции между каталитической активностью и кислотностью не обнаружено.

### Выводы

1. Исследована реакция дегидрирования изопропанола на катализаторах Cu 5% масс./SiO<sub>2</sub> и Ni 2% масс. /SiO<sub>2</sub>. Впервые обнаружено увеличение каталитической активности после обработки катализаторов в плазме тлеющего разряда в O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar и высокочастотной плазме в водороде (ВЧ-H<sub>2</sub>). Установлено, что плазмохимические обработки изменяют размеры частиц металлов и микронапряжения в них. Рост активности обусловлен появлением дополнительного числа малоактивных центров, в состав которых входит активный углерод.
2. Впервые обнаружено, что введение церия в состав медных и никелевых катализаторов сопровождается диспергированием частиц Cu и Ni. В случае никелевого катализатора плазмохимические обработки в большей степени увеличивали активность, чем добавки церия, а в случае медного катализатора - в меньшей степени. Установлено, что в обоих случаях в состав активных центров входит активный углерод.
3. Впервые установлено, что активность в реакции дегидрирования изопропанола на катализаторе Co5% масс /SiO<sub>2</sub> увеличивается после плазмохимических обработок плазмой тлеющего разряда в O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar и ВЧ-H<sub>2</sub>; Рост активности обнаружен также после введения в катализатор церия и калия. Показано, что рост активности обусловлен созданием центров с пониженной энергией активации, в состав которых входит углерод. Действие плазмы ВЧ-H<sub>2</sub> и добавки церия деформируют частицы кобальта.
4. Впервые обнаружено, что обработки катализатора Co5% масс/SiO<sub>2</sub> плазмой тлеющего разряда в O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> Ar, а также высокочастотной плазмой в H<sub>2</sub> и Ar увеличивают многократно активность основной реакции углекислотной конверсии метана с образованием H<sub>2</sub> и CO вследствие формирования новых центров катализа.



5. Изучена адсорбция изопропанола на адсорбентах состава Cu 20% масс./SiO<sub>2</sub>, Ni 15% масс./SiO<sub>2</sub>, Co 15% масс./SiO<sub>2</sub>. Обнаружено, что часть адсорбата прочно удерживается поверхностью и не удаляется откачкой при температуре опыта. Обратимая часть адсорбции описывается уравнением индуцированной адсорбции, из параметров которой следует, что молекулы адсорбата заряжаются в двух формах: положительной и отрицательной. Показано, что после плазмохимических обработок и добавок церия в случае медных и кобальтовых катализаторов, изостерическая теплота обратимой адсорбции и энтропии адсорбции увеличивается. В случае никелевого адсорбента рост указанных величин происходит после обработки плазмой ВЧ-H<sub>2</sub> и добавки церия, а обработка аргоновой и кислородной плазмой уменьшает значение обоих параметров.

6. Установлено, что обратимая адсорбция изопропанола на полупроводниковых оксидах ZnO, NiO описывается уравнением индуцированной адсорбции. Показано, что предварительная обработка поверхности ZnO и NiO плазмой тлеющего разряда в O<sub>2</sub> и Ar изменяет значения изостерической теплоты и энтропии адсорбции, те же обработки увеличивают общую кислотность поверхности в случае ZnO и уменьшают ее в случае NiO. Кислотные центры ZnO не являются центрами адсорбции изопропанола, но могут быть такими центрами в случае NiO.

7. Обнаружено увеличение активности в реакции дегидрирования изопропанола после плазмохимических обработок ( в O<sub>2</sub> и Ar) на ZnO и NiO. В случае ZnO рост активности связан с увеличением числа активных центров, а в случае NiO с формированием центров с пониженной энергией активации. Реакция на ZnO протекает с участием кислотных центров, а в случае NiO эти центры в реакции не участвуют.

#### **Основное содержание диссертации изложено в публикациях**

1. Платонов Е.А., Псху З.В., Ягодский В.Д. Дегидрирование изопропанола на модифицированном медном катализаторе // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. №2. С. 262-266.
2. Платонов Е.А., Лобанов Н.Н., Галимова Н.А., Протасова И.А., Ягодский В.Д. Влияние плазмохимической обработки и добавки церия на структурные характеристики частиц медного катализатора и на его активность в реакции дегидрирования изопропанола // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. №7. С. 1336-1339.
3. Платонов Е.А., Наумкин А.В., Маслаков К.И., Ягодский В.Д. Дегидрирование изопропанола на церий-никелевом катализаторе // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. №12. С. 1926-1929.
4. Платонов Е.А., Горчакова А.А., Братчикова И.Г., Ягодский В.Д. Адсорбция изопропанола на никелевом катализаторе // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. №2. С. 289-293.

5. Платонов Е.А., Братчикова И.Г., Пылинина А.И., Ягодский В.Д. Адсорбция изопропанола на оксиде никеля // Журн. физ. химии. 2014. Т.88. №1. С. 93-97.
6. Платонов Е.А., Наумкин А.В., Волков И.О., Лобанов Н.Н., Протасова И.А., Ягодская Т.В., Ягодский В.Д. Дегидрирование изопропанола на модифицированном кобальтовом катализаторе // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 5. С. 781–786.
7. Платонов Е.А., Галимова Н.А., Псху З.В., Ягодский В.Д. Кинетика дегидрирования изопропанола на медном катализаторе // XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики, химии. Москва. 2010. С. 176-177.
8. Платонов Е.А., Галимова Н.А., Псху З.В., Ягодский В.Д. О механизме дегидрирования изопропанола на медных катализаторах // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» Москва. 2011. С. 327.
9. Горчакова А.А., Платонов Е.А., Братчикова И.Г., Ягодский В.Д. Адсорбция изопропанола на модифицированном кобальтовом катализаторе // Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» Том. 2. Москва. 2012. С. 146.
10. Платонов Е.А., Наумкин А.В., Маслаков К.И., Ягодский В.Д. Дегидрирование изопропанола на никелевом катализаторе, обработанном в аргоновой плазме. Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» Том. 2. Москва. 2012. С. 136.
11. Братчикова И.Г., Платонов Е.А., Ягодский В.Д. Адсорбция изопропанола на медных, никелевых и кобальтовых катализаторах, подвергавшихся плазмохимическому модифицированию // Материалы IV Международной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» Белгород. 2012. С. 26-30.
12. Platonov E.A., Lobanov N.N., Naumkin A.V., Maslakov K.I., Yagodovsky V.D. Dehydrogenation of propan-2-ol on nickel and copper catalysts promoted by cerium // 6<sup>th</sup> International Conference on Chemistry and Chemical Education «Sviridov Readings 2012» Minsk. 2012. P. 31.
13. Платонов Е.А., Ягодский В.Д., Братчикова И.Г., Пылинина А.И. Влияние плазмохимических обработок на адсорбцию изопропанола оксидом никеля // Материалы XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных учёных «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» Клязьма. 2013. С. 121.
14. Платонов Е.А., Братчикова И.Г., Пылинина А.И., Данилова М.Н., Исаева Н.Ю., Ягодский В.Д. Влияние плазмохимических обработок оксида цинка на адсорбцию изопропанола // Всероссийская конференция с участием иностранных ученых « Актуальные

проблемы теории адсорбции, пористости, адсорбционной селективности» Клязьма. 2014. С.114.

### Цитируемая литература

1. Ягодновский В.Д., Рэй С.К. Об изменении электронного состояния поверхности металла при адсорбции // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2358.
2. Михаленко И.И., Ягодновский В.Д. Статистико-термодинамический анализ изменения электронной плотности поверхности металла при адсорбции // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 600.
3. Mavroyannis C. The interaction of neutral molecules with dielectric surfaces // Mol. Phys. 1963. V.6. p. 593-600.
4. Ягодновский В.Д., Рэй С.К. Индуцирование неоднородности металла при адсорбции // Журн. физ. химии. 1986. Т.60. № 10. С. 2485.
5. Псху З.В., Ряшенцева М.А., Ягодновская Т.В., Ягодновский В.Д., Егорова О.В. Влияние плазмохимической обработки медно-рениевых нанесённых на сибунит катализаторов на их дегидрирующую активность // Журн. физ. химии. 2003. Т.77. №8. С. 1437-1442.
6. Боженко К.В., Александрова Н.В., Галимова Н.А. и др. Компьютерное моделирование электромагнитных процессов в физических, химических и технических системах // Материалы V Международного семинара. Воронеж. 2007. С. 37 - 42.

*Автор благодарит за помощь в проведении исследований*

*Ст. научного сотрудника Т.В. Ягодновскую и ст. научного сотрудника А.В. Егорова (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова); ст. научных сотрудников А.В. Наумкина и И.О. Волкова (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова), доцентов И.Г. Братчикову, Н.Н. Лобанова, А.И. Пылинину и мастера-стеклодува В.В. Ермакова (Российский университет дружбы народов).*