

ФИО соискателя Землянский Пётр Витальевич

Название диссертации *Катализаторы разложения N₂O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа*

Шифр специальности –1.4.14. – кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/>

6 декабря 2024 года

Дата приема к защите

17 декабря 2024 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

17 декабря 2024 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

На правах рукописи



Землянский Пётр Витальевич

**Катализаторы разложения N₂O на основе смешанных оксидов со структурой
шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа**

1.4.14. – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2024

Работа выполнена в Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) и в Лаборатории экологической химии кафедры общей химии, Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель:	Кустов Леонид Модестович доктор химических наук, профессор, зав. Лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Официальные оппоненты	Фомичев Валерий Вячеславович доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА) Федотов Алексей Станиславович доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории Каталитических нанотехнологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

Защита диссертации состоится «18» февраля 2025 г. в 11⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте ИОХ РАН

<http://zioc.ru/>.

Автореферат разослан «23» декабря 2024 года

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета 24.1.092.02
Кандидат химических наук

Е. А. Редина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Проблема очистки промышленных выбросов от токсичных веществ и парниковых газов, в частности оксидов азота, является острой проблемой для нашей страны. Законодательство в этой области ужесточается, что стимулирует промышленность к поиску отечественных катализаторов. Каталитическая очистка отходящих газов – перспективное направление ввиду промышленной значимости данной реакции и соответствия принципам «зеленой» химии.

Закись азота представляет угрозу как парниковый газ, в 310 раз превосходящий по парниковому эффекту CO_2 . Россия занимает ведущие позиции в мире по выпуску минеральных удобрений, где неотъемлемой составляющей является производство азотной кислоты. Данные производства являются одним из основных источников выбросов N_2O в промышленности. Поэтому разработка каталитических систем для разложения закиси азота особенно актуальна для нашей страны.

Существующие катализаторы разложения N_2O на основе благородных металлов крайне дороги и активны при температурах до 300 – 400 °С. Кроме того, недостатком является их дезактивация в присутствии каталитических ядов, таких как водяной пар, NO . Перспективной альтернативой являются материалы на основе металлов триады железа со структурой шпинели и перовскита¹. Они пригодны для высокотемпературного разложения закиси азота непосредственно в месте образования N_2O – реакторе окисления аммиака². Смешанные оксиды со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) показывают высокую активность в разложении N_2O ³. Однако остаются открытыми вопросы взаимосвязи методов синтеза с физико-химическими характеристиками этих материалов, а также с активностью и стабильностью в присутствии водяного пара. Ферриты меди CuFe_2O_4 – еще одно интересное направление среди катализаторов разложения закиси азота, но публикации, посвященные изучению этих материалов в данной реакции, единичны.

С точки зрения совершенствования процессов синтеза катализаторов разложения N_2O привлекают внимание технологии с использованием СВЧ-активации. Микроволновое излучение способствует снижению времени синтеза и получению материалов с уникальными свойствами,

¹ L.M. Kustov, E.M. Kostyukhin, E.Yu. Korneeva, A.L. Kustov. // Russian Chemical Bulletin. – 2023. – Vol. 72. – P. 583–601.

² Л.А. Исупова, Ю.А. Иванова. // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – С. 725–740.

³ N. Russo, D. Mescia, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – Vol. 46. – P. 4226–4231.

повышающими каталитическую активность. Помимо этого, использование СВЧ-активации также позволяет снизить энергопотребление в процессе синтеза.

Таким образом, учитывая указанные факты, настоящая работа посвящена совершенствованию процесса синтеза и изучению каталитической активности смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) в реакции разложения N_2O .

Целью работы было создание высокоактивных и стабильных катализаторов разложения N_2O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni).

Для достижения цели в работе решались следующие задачи:

- 1) Синтез смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) различными методами: использование органических добавок (глицин, мочевины, лимонная кислота), соосаждение и СВЧ-активация;
- 2) Исследование полученных материалов рядом физико-химических методов анализа (РФА, СЭМ-РСМА, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-спектроскопия диффузного отражения, РФЭС);
- 3) Исследование активности полученных материалов в реакции разложения N_2O при различных объемных скоростях подачи и в присутствии 10 % водяного пара.

Научная новизна и практическая значимость работы

В настоящей работе впервые синтезированы массивные и нанесенные смешанные оксиды со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaCoO_3 с использованием быстрой СВЧ-активации (не более 5 мин) и изучена их активность в разложении N_2O . Впервые показано, что для массивных и нанесенных LaCoO_3 , полученных с использованием СВЧ-активации, характерна на порядок более высокая скорость разложения N_2O и меньшая энергия активации по сравнению с образцами, полученными при термическом нагреве. Впервые продемонстрировано положительное влияние СВЧ-излучения при синтезе ферритов меди с точки зрения повышения удельной активности в разложении N_2O .

В рамках анализа факторов, влияющих на активность ферритов меди и кобальтатов лантана, впервые показано влияние кислородных вакансий, координационно-ненасыщенных ионов Cu^+ и Co^{2+} , а также фазового состава, размера кристаллитов и текстурных характеристик.

Также показано ключевое влияние носителя – ZrO_2 , допированного оксидом лантана, – в повышении активности фаз $CuFe_2O_4$ и $LaCoO_3$.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты изучения и сопоставления скорости разложения N_2O , активности и стабильности массивных и нанесенных ферритов меди со структурой шпинели и $LaMO_3$ (Fe, Co, Ni) со структурой перовскита, синтезированных разными методами (соосаждение, использование органических добавок, СВЧ-активация), в разложении N_2O .
2. Феррит меди, полученный при 15 мин нагреве и 1 мин выдержке в СВЧ-поле, проявляет в 2.5 раза более высокую удельную активность в разложении N_2O , чем образец, синтезированный при термическом нагреве.
3. Нанесение фазы $LaCoO_3$ на подложку ZrO_2-La в концентрации 20 % масс. позволяет повысить активность $LaCoO_3$ в разложении N_2O в 2 – 6.5 раз по сравнению с массивным образцом.
4. Наибольшая удельная скорость разложения закиси азота достигается на образцах $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-MW-5 и $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La$ -глиц.-5_1-MW-5, полученных с использованием СВЧ-активации.

Личный вклад соискателя

Землянским П.В. проведен обзор современной научной литературы в области синтеза и исследования активности смешанных оксидов со структурой шпинели $CuFe_2O_4$ и перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) в реакции разложения N_2O . Проанализированы преимущества и недостатки различных подходов к синтезу указанных материалов. Автором синтезированы все катализаторы, описанные в настоящей работе, а также исследована их активность в разложении N_2O . Также Землянским П.В. обобщил результаты физико-химических методов анализа полученных материалов и обнаружил взаимосвязи с активностью.

Землянским П.В. был исполнителем в грантах Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на крупные научные проекты в приоритетных областях научно-технического развития № 075-15-2024-547, а также РФФИ № 23-73-30007. Основные результаты исследования представлены Землянским П.В. на российских и международных конференциях. Автором подготовлены статьи для публикации в рецензируемых научных изданиях и получено 2 патента.

Землянский П.В. удостоен премии мэра Москвы «Новатор Москвы» за лучший инновационный проект по направлению «Экология и охрана окружающей среды» в 2023 г.

Степень достоверности и апробация работы

Синтезированы массивные и нанесенные смешанные оксиды со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) как при термическом, так и при микроволновом нагреве в системе Anton Paar. Полученные материалы охарактеризованы рядом физико-химических методов (РФА, СЭМ-РСМА, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-спектроскопия диффузного отражения, РФЭС). Разложение N_2O проведено в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии.

Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских конференциях в виде 9 докладов: XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (7-12 октября 2024, Федеральная территория «Сириус»); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024» (12-26 апреля 2024, Москва); XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (9-12 апреля 2024, Москва); II International scientific conference Catalysis for a Sustainable World (12-15 декабря 2023, Москва); TATARSTAN UPEXPRO 2023 (6-9 апреля 2023, Казань); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (10-21 апреля 2023, Москва); XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (3-7 апреля 2023, Москва); Международная экологическая студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий» (28-29 октября 2023, Новосибирск); Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Седьмая школа молодых ученых (2-6 октября 2023, Красноярск).

Публикации. По результатам работы опубликовано 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и получено 2 патента.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 180 страницах, состоит из введения, обзора научной литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, списка сокращений и условных обозначений. Список литературы насчитывает 174 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность проблемы, определены цель и задачи, отмечены научная и практическая значимость результатов.

В **Главе 1** приведен литературный обзор, охватывающий такие направления, как современные методы синтеза смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) и шпинели (CuFe_2O_4), а также исследование их каталитической активности в реакции разложения N_2O . Показано, что методы синтеза названных материалов с использованием СВЧ-активации являются перспективными. Это связано с возможностью получать образцы с развитой поверхностью за меньшее время. Отмечена недостаточная изученность связи методов синтеза и физико-химических характеристик получаемых смешанных оксидов с активностью в разложении закиси азота.

В **Главе 2** представлены методики синтеза массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) и шпинели (CuFe_2O_4), а также дано описание методов анализа полученных материалов и изучения их активности в разложении N_2O .

Для анализа состава, морфологии, текстурных характеристик и электронного состояния использован ряд современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), СЭМ-РСМА (сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-спектроскопия диффузного отражения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

Каталитические эксперименты по разложению N_2O (100% в газовом потоке) проводили в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем при атмосферном давлении. Температурный интервал составил 200 – 600 °С, объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹ или 18000 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали с использованием газового хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.

В **Главе 3** приведено обсуждение результатов исследования синтезированных образцов физико-химическими методами и их каталитической активности в реакции разложения закиси азота. Также показана дополнительная область применения полученных материалов – гидрирование CO_2 .

Перечень синтезированных образцов

В настоящей работе синтезировано несколько серий образцов массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni). В пределах каждой серии варьировали метод (с использованием органических добавок либо соосаждение) и параметры синтеза, способ нагрева, а также природу носителя. Перечень полученных в данной работе образцов приведен в Таблице 1.

Таблица 1 – Перечень катализаторов, синтезированных в настоящей работе¹.

Образец	Метод синтеза
CuFe ₂ O ₄ -глиц.-5_1-ТН	С использованием органических добавок
CuFe ₂ O ₄ -моч.-5_1-ТН	
CuFe ₂ O ₄ -лим.-5_1-ТН	
CuFe ₂ O ₄ -СР-ТН	Соосаждение
CuFe ₂ O ₄ -СР-МW-Х (Х, мин: 1, 30, 60, 180)	Соосаждение с СВЧ-активацией
CuFe ₂ O ₄ (20%)/ZrO ₂ -La-СР-МW-1	
LaFeO ₃ -глиц.-5_1-ТН	С использованием глицина как органической добавки
LaCoO ₃ -глиц.-5_1-ТН	
LaNiO ₃ -глиц.-5_1-ТН	
LaCoO ₃ -глиц.-1_1-ТН	С варьированием мольного соотношения глицин : (La ³⁺ + Co ²⁺)
LaCoO ₃ -глиц.-1_2-ТН	
LaCoO ₃ -моч.-5_1-ТН	С варьированием природы органической добавки
LaCoO ₃ -лим.-5_1-ТН	
La _x CoO ₃ -глиц.-ТН (x: 0 для Co ₃ O ₄ ; 0.3; 0.7; 1 для LaCoO ₃ ; 1.5; 2.0)	С варьированием мольного соотношения La ³⁺ : Co ²⁺
LaCoO ₃ (20%)/ZrO ₂ -глиц.-5_1-ТН	Пропитка
LaCoO ₃ (10%)/ZrO ₂ -La-глиц.-5_1-ТН	
LaCoO ₃ (15%)/ZrO ₂ -La-глиц.-5_1-ТН	
LaCoO ₃ (20%)/ZrO ₂ -La-глиц.-5_1-ТН	
LaCoO ₃ (25%)/ZrO ₂ -La-глиц.-5_1-ТН	
LaCoO ₃ (20%)/ZrO ₂ -W-глиц.-5_1-ТН	
LaCoO ₃ (20%)/Al ₂ O ₃ -глиц.-5_1-ТН	
LaCoO ₃ (20%)/SiO ₂ -глиц.-5_1-ТН	
LaCoO ₃ -глиц.-5_1-МW-5	
LaCoO ₃ (20%)/ZrO ₂ -La-глиц.-5_1-МW-5	СВЧ-активация в микроволновой печи

¹Все образцы прокалены при 600 °С 5 ч

Разложение N₂O в присутствии массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe₂O₄

В настоящей работе сопоставлены скорости разложения N₂O в присутствии ферритов меди, синтезированных различными методами, в том числе с использованием СВЧ-активации, в разложении N₂O, а также проанализированы корреляции скорости разложения N₂O с фазовым составом, текстурными характеристиками и электронным состоянием металлов.

На Рисунке 1 приведены температурные кривые скорости разложения N₂O в присутствии ферритов меди, синтезированных методами соосаждения с использованием СВЧ-активации и при термическом нагреве, в сравнении с образцами, полученными с введением органических добавок.

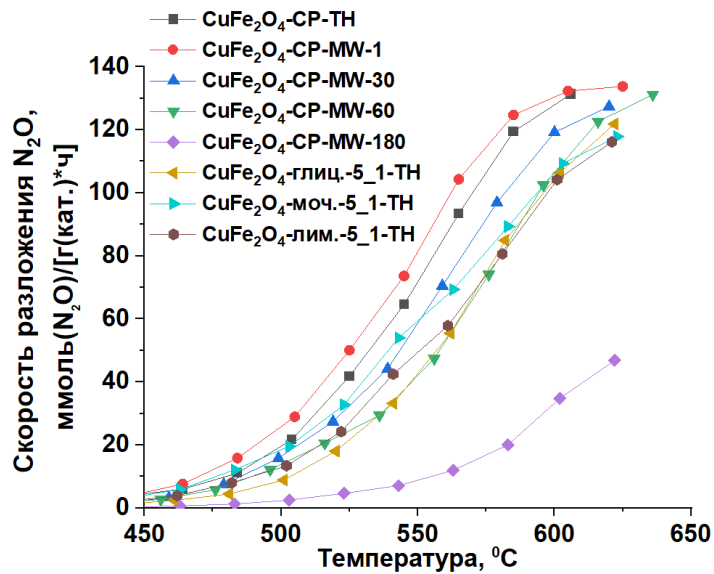


Рисунок 1 – Температурные кривые скорости разложения N_2O в присутствии ферритов меди, синтезированных методами соосаждения с использованием СВЧ-активации и при термическом нагреве, в сравнении с образцами, полученными с введением органических добавок (объемная скорость подачи N_2O – 3000 ч^{-1}).

По данным Рисунок 1 видно, что феррит меди, синтезированный методом соосаждения при термическом нагреве, позволяет разлагать N_2O с большей скоростью, начиная с температуры $525 \text{ }^\circ\text{C}$, по сравнению с образцами, полученными на основе органических добавок. Это может быть связано с несколькими факторами:

- Меньшее количество примесей фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CuO (Рисунок 2);
- В 2.5 раза меньший размер кристаллитов CuFe_2O_4 (Таблица 2);
- В 3 раза большая удельная поверхность и объем пор (Таблица 2).

В совокупности указанные факторы способствуют более высокой скорости разложения N_2O в присутствии феррита меди, полученного методом соосаждения.

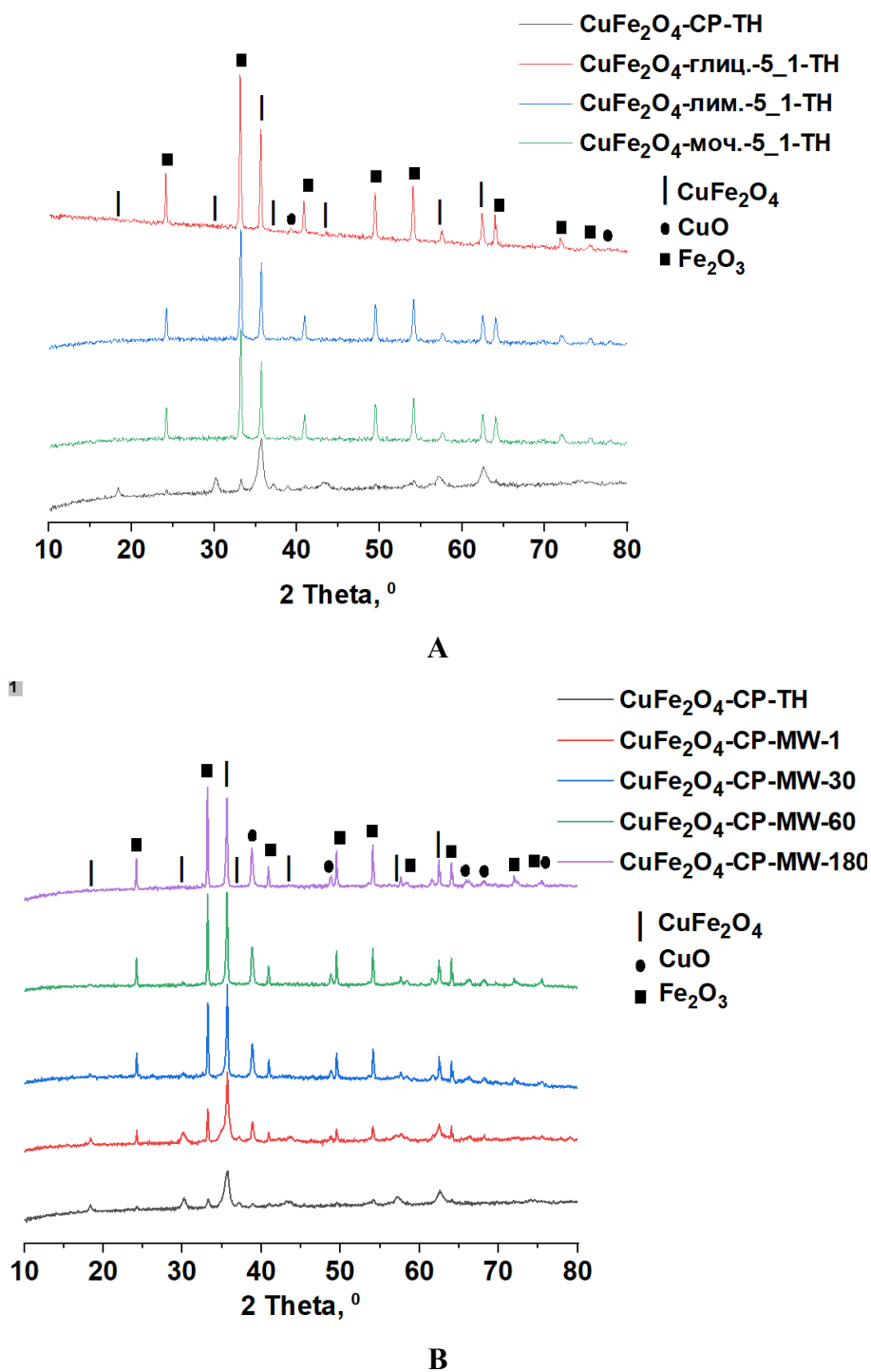


Рисунок 2 – Сравнение дифрактограмм ферритов меди, полученных с использованием органических добавок (А) и методом соосаждения (В).

Как видно по данным дифрактограмм на Рисунке 2, метод соосаждения позволил получить тетрагональную модификацию CuFe_2O_4 (JCPDS 34-0425) с наименьшим количеством примесей непрореагировавших оксидов: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 89-0529) и CuO (JCPDS 45-0973). Для образцов,

синтезированных с использованием глицина, мочевины и лимонной кислоты, характерны интенсивные пики, соответствующие примесным оксидам меди (II) и железа (III) (Рисунок 2А).

Таблица 2 – Размеры кристаллитов и текстурные характеристики ферритов меди, синтезированных с использованием органических добавок и методом соосаждения.

Образец	Размер кристаллитов, нм	$A_{\text{вс}} \text{, м}^2/\text{г}$	$V_{\text{total}} \text{, см}^3/\text{г}$
CuFe ₂ O ₄ -глиц.-5_1-ТН	34	13	0.07
CuFe ₂ O ₄ -моч.-5_1-ТН	30	9	0.07
CuFe ₂ O ₄ -лим.-5_1-ТН	30	10	0.05
CuFe ₂ O ₄ -СР-ТН	12	33	0.18
CuFe ₂ O ₄ -СР-MW-1	13	14	0.11
CuFe ₂ O ₄ -СР-MW-30	31	5	0.04
CuFe ₂ O ₄ -СР-MW-60	35	5	0.03
CuFe ₂ O ₄ -СР-MW-180	40	3	0.02

Поскольку феррит меди, получаемый методом соосаждения при термическом нагреве, обладал лучшими текстурными характеристиками, меньшим количеством примесей непрореагировавших оксидов и большей активностью в расчете на 1 г катализатора, данный метод был усовершенствован. Серия ферритов меди, синтезированных методом соосаждения при термическом нагреве и с использованием СВЧ-активации, исследована в разложении N₂O (Рисунок 1).

Как показано на Рисунке 1, с увеличением времени СВЧ-активации происходит снижение скорости разложения N₂O. Для этого есть несколько причин:

- По мере увеличения времени микроволновой обработки происходит быстрый рост кристаллов примесей α -Fe₂O₃ и CuO (Рисунок 2В);
- С повышением времени СВЧ-обработки также увеличивается и размер кристаллитов CuFe₂O₄ (Таблица 2) с 13 до 40 нм;
- Повышение времени СВЧ-активации с 1 мин до 3 ч способствует снижению удельной поверхности и объема пор в 5 раз (Таблица 2).

Как видно из Рисунка 2В, образцы, полученные с использованием микроволновой обработки, содержат примеси α -Fe₂O₃ (JCPDS 89-0529) и CuO (JCPDS 45-0973), как и феррит меди, полученный при термическом нагреве. С увеличением времени СВЧ-активации происходит рост кристаллов этих оксидов – пики становятся более интенсивными. Наименее интенсивные пики примесных фаз характерны для времени выдержки в СВЧ-поле, равном 1 мин.

Стоит отметить, что при времени выдержки в СВЧ-поле, равном 1 мин, феррит меди обладает в 2.3 раза меньшей удельной поверхностью по сравнению с образцом, полученным при термическом нагреве (Таблица 2). Однако при этом образец $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-1}$ показал сопоставимую скорость разложения N_2O (Рисунок 1). Большая активность поверхности $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-1}$ может быть связана с более высокой концентрацией кислородных вакансий (O_v/O_{total}) и большим соотношением $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ в сравнении с материалом, полученным при термическом нагреве (Таблица 3). Наиболее отчетливо это заметно при сравнении указанных соотношений в расчете на 1 м^2 поверхности: $(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+})/A_{\text{ВЕТ}}$ в 2 раза больше, а O_v/O_{total} в 3.3 раза больше по сравнению с аналогичными показателями для $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-TH}$.

Таблица 3 – Соотношения O_v/O_{total} и $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ для образцов $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-1}$ и $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-TH}$.

Образец	O_v/O_{total}	$(O_v/O_{\text{total}})/A_{\text{ВЕТ}}$	$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}/A_{\text{ВЕТ}}$
$\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-1}$	0.17	$0.12 \cdot 10^{-1}$	1.84	0.13
$\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-TH}$	0.12	$0.36 \cdot 10^{-2}$	1.56	0.05

На Рисунке 3 показано сравнение удельных активностей рассматриваемых образцов и корреляции с $(O_v/O_{\text{total}})/A_{\text{ВЕТ}}$ и $(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+})/A_{\text{ВЕТ}}$.

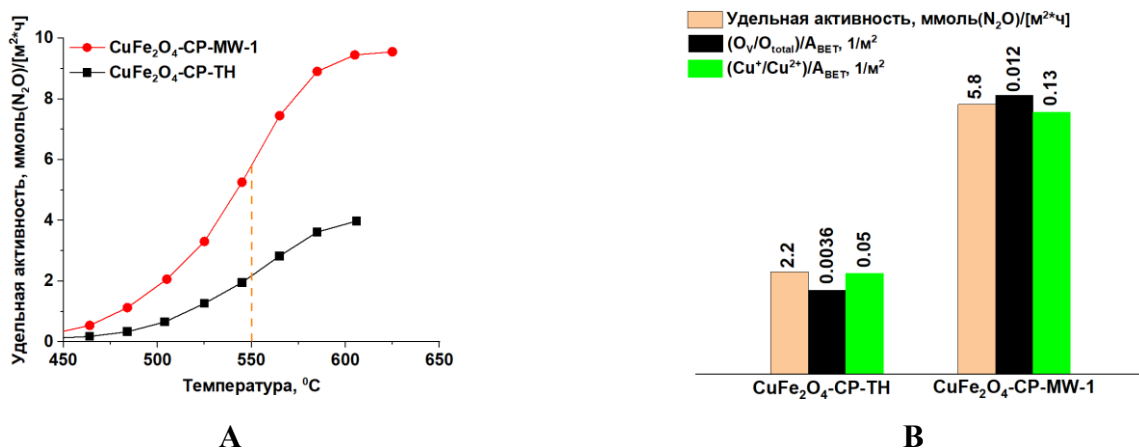


Рисунок 3 – Температурные кривые удельных активностей (А) и корреляции удельной активности при 550 °C с $(O_v/O_{\text{total}})/A_{\text{ВЕТ}}$ и $(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+})/A_{\text{ВЕТ}}$ (В) для ферритов меди, синтезированных методом соосаждения при термическом и 1 мин микроволновом нагреве (объемная скорость подачи – 3000 ч^{-1}).

Таким образом, 1 мин СВЧ-активация позволяет получить феррит меди с большей удельной активностью вследствие большего содержания кислородных вакансий и координационно-ненасыщенных ионов Cu^+ . Количество кислородных вакансий коррелирует с содержанием координационно-ненасыщенных ионов металлов в решетке оксидных материалов. Эти ионы,

образуя Льюисовские кислотно-основные пары $M^{n+}-O^-$, могут выступать как активные центры в реакции разложения N_2O^4 . В нашем случае в качестве координационно-ненасыщенных ионов выступают ионы Cu^+ . Полагаем, что активными центрами ферритов меди являются структуры $Fe_{0.5}^{3+}Cu_{0.5}^+$, образующиеся вследствие возникновения кислородных вакансий (Рисунок 4). Активные центры $Fe_{0.5}^{3+}Cu_{0.5}^+$, характерные для феррита меди, также обнаружены Ding с коллегами при исследовании реакций жидкофазного окисления⁵.

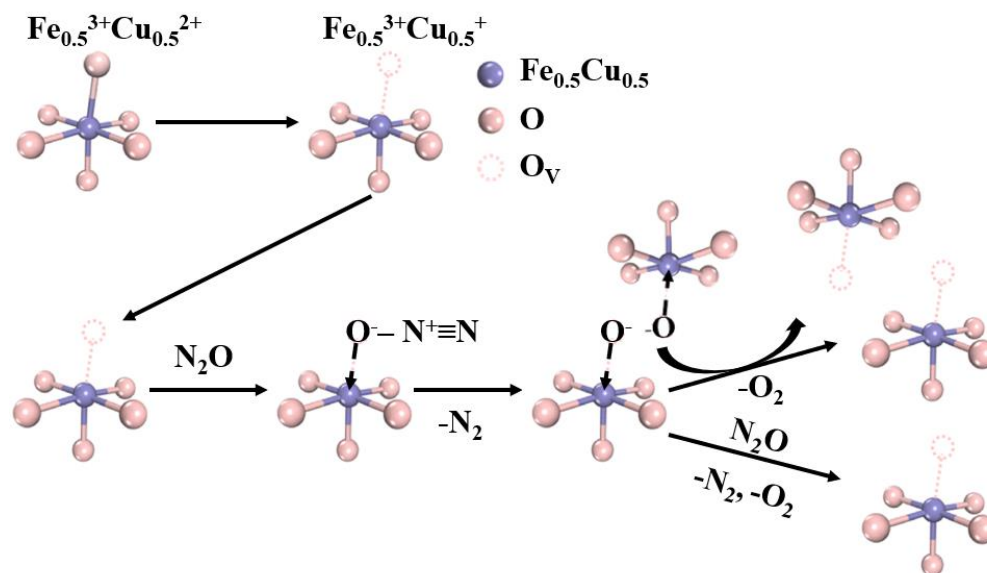


Рисунок 4 – Предполагаемый механизм разложения N_2O в присутствии ферритов меди.

Дополнительно изучена кинетика разложения N_2O в присутствии $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 и $CuFe_2O_4$ -CP-TH. Результаты сведены в Таблицу 4.

Таблица 4 – Удельные скорости разложения N_2O и энергии активации в области малых конверсий в присутствии образцов $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 и $CuFe_2O_4$ -CP-TH.

Образец	Удельная скорость разложения N_2O , моль/ $(M^2 \cdot c)^1$	Энергия активации, кДж/моль
$CuFe_2O_4$ -CP-MW-1	$4.4 \cdot 10^{-9}$	105
$CuFe_2O_4$ -CP-TH	$1.7 \cdot 10^{-9}$	78

¹455 °C

⁴ L.M. Kustov, S.F. Dunaev, A.L. Kustov. // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – P. 398–407.

⁵ R.-R. Ding, W.-Q. Li, C.-S. He, Y.-R. Wang, X.-C. Liu, G.-N. Zhou, Y. Mu. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – Vol. 291. – P. 120069.

Видно, что скорость разложения N_2O в присутствии $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 в 2.6 раз больше по сравнению с $CuFe_2O_4$ -CP-TH. Однако энергия активации ниже для $CuFe_2O_4$ -CP-TH.

Примечательно, что $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 более активен, чем CuO и α - Fe_2O_3 по отдельности (Рисунок 5).

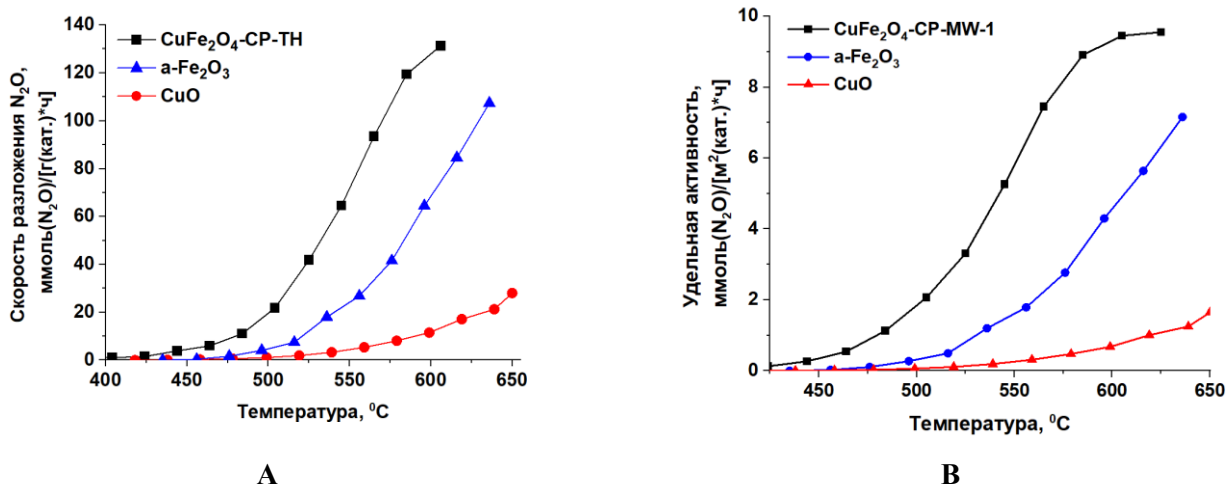


Рисунок 5 – Сравнение температурных кривых скорости разложения N_2O и активности феррита меди с оксидами железа (III) и меди (II) (объемная скорость подачи – 3000 ч^{-1}): А – скорость разложения N_2O ; В – активность в расчете на 1 м^2 поверхности катализатора.

Для $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 исследовано влияние на скорость разложения N_2O объемной скорости подачи сырья и добавления в сырьевой поток 10% водяного пара (Рисунок 6).

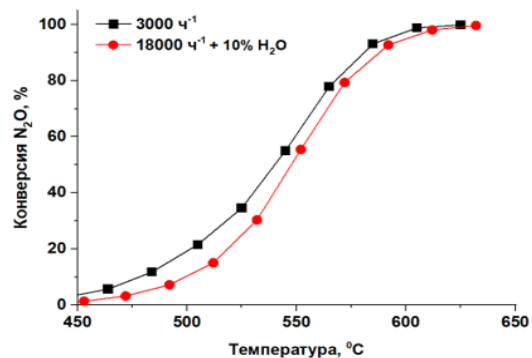
По данным Рисунка 6 (А) видно, что увеличение объемной скорости подачи в 6 раз и добавление в газовый поток 10% водяного пара приводит к незначительному смещению температурной кривой конверсии в высокотемпературную область (на $5 - 15 \text{ °C}$). Катализатор $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 оказался стабильным в присутствии водяного пара (Рисунок 6 (В)). Видно, что

материал позволяет сохранить конверсию N_2O на одном уровне в течение 14 ч эксперимента в присутствии 10 % водяного пара и повышенной объемной скорости подачи 18000 ч^{-1} .

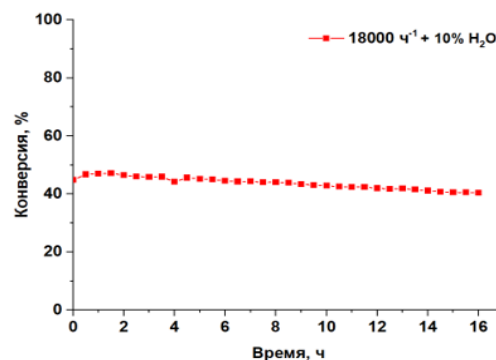
Также была исследована скорость разложения N_2O в присутствии нанесенного феррита меди $CuFe_2O_4(20\%)/ZrO_2-La-CP-MW-1$. На Рисунке 7 приведено сравнение температурных кривых скорости разложения N_2O в присутствии массивного и нанесенного феррита меди.

Как видно по данным Рисунка 7, нанесение фазы феррита меди на носитель ZrO_2-La способствует смещению температурной кривой скорости разложения N_2O в низкотемпературную область. Так происходит за счет большой удельной поверхности и значительного объема пор у нанесенного феррита меди: $43 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.19 \text{ см}^3/\text{г}$ – для нанесенного феррита; $14 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.11 \text{ см}^3/\text{г}$ – для массивного $CuFe_2O_4-CP-MW-1$.

В Таблице 5 представлено сравнение удельных скоростей разложения N_2O и энергий активации для массивного и нанесенного феррита меди в области малых конверсий. Видно, что нанесенный образец, несмотря на более высокую энергию активации, показывает сопоставимую удельную скорость разложения N_2O . Более высокая энергия активации может быть связана с меньшим содержанием феррита меди в нанесенном образце по сравнению с массивным.



А



В

Рисунок 6 – Температурные кривые конверсии N_2O при варьировании объемной скорости подачи сырья (А) и изучение стабильности катализатора $CuFe_2O_4-CP-MW-1$ (В).

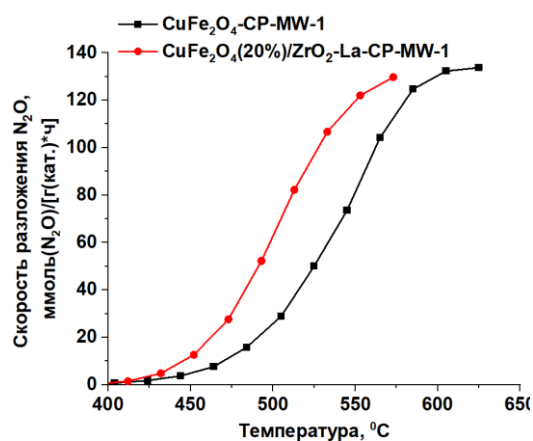


Рисунок 7 – Сравнение температурных кривых скорости разложения N_2O в присутствии массивного и нанесенного феррита меди (объемная скорость подачи – 3000 ч^{-1}).

Таблица 5 – Сравнение удельных скоростей разложения N_2O и энергий активации для массивного и нанесенного феррита меди в области малых конверсий.

Образец	Удельная скорость разложения N_2O , моль/($m^2 \cdot c$) ^[1]	Энергия активации, кДж/моль
CuFe ₂ O ₄ -CP-MW-1	$9.8 \cdot 10^{-10}$	105
CuFe ₂ O ₄ (20%)/ZrO ₂ -La-CP-MW-1	$1.4 \cdot 10^{-9}$	153

¹425 °C

Разложение N_2O в присутствии массивных смешанных оксидов со структурой перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni)

В настоящей работе проведено исследование взаимосвязи природы металла M в смешанных оксидах $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) со структурой перовскита, параметров синтеза и способа нагрева со скоростью разложения N_2O в присутствии получаемых образцов.

Сначала было изучено влияние природы металла M в структуре $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) на скорость разложения N_2O (Рисунок 8). Видно, что скорость разложения N_2O описываемых образцов коррелирует с содержанием кислородных вакансий и снижается в ряду: $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН > $LaNiO_3$ -глиц.-5_1-ТН > $LaFeO_3$ -глиц.-5_1-ТН.

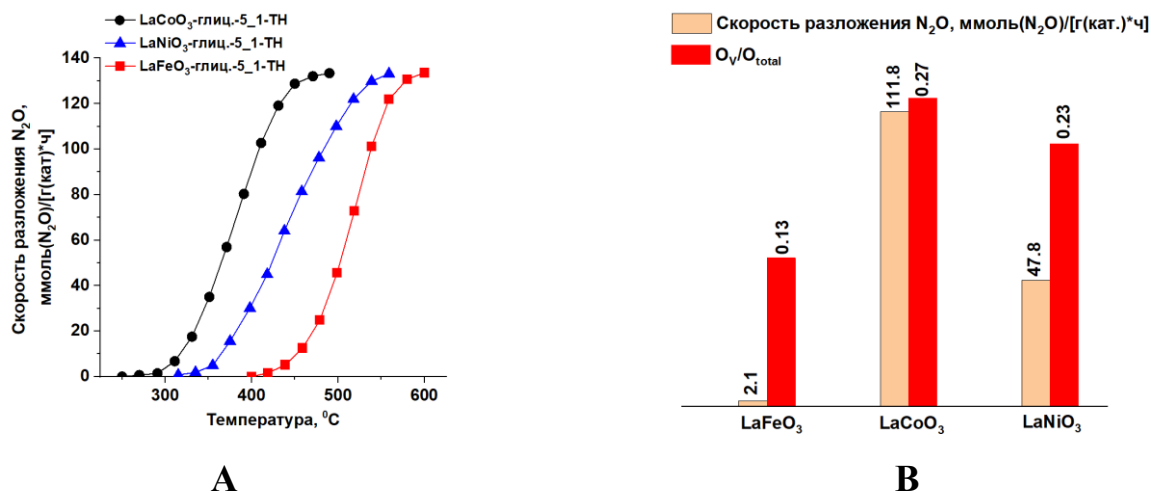


Рисунок 8 – Температурные кривые скорости разложения N_2O в присутствии массивных смешанных оксидов со структурой перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) (А) и корреляция скорости разложения N_2O при 425 °C с содержанием кислородных вакансий (В) (объемная скорость подачи N_2O – 3000 ч⁻¹).

Для последующих исследований выбран кобальтат лантана ввиду более высокой скорости разложения N_2O в присутствии данного образца. Показано, что наибольшая скорость разложения N_2O в присутствии данного материала достигается при следующих параметрах синтеза:

- Использование глицина в качестве органической добавки;
- Мольное отношение глицин : $(La^{3+} + Co^{2+})$ на стадии синтеза равно 5 : 1;
- Мольное отношение $La^{3+} : Co^{2+}$ на стадии синтеза равно 1 : 1.

Это во многом могло быть обусловлено лучшими текстурными характеристиками $LaCoO_3$, полученного при описанных условиях. Синтезированный образец обозначили как $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН.

В ходе изучения стабильности массивного $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН (Рисунок 9) выяснилось, что образец работает с сохранением конверсии N_2O на одном уровне в течение 14 ч эксперимента при $430\text{ }^\circ\text{C}$ и объемной скорости подачи N_2O 18000 ч^{-1} в присутствии водяного пара. Для образца после изучения стабильности характерно снижение удельной поверхности на 25 %, по сравнению со свежим материалом.

Стоит отметить, что $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН активен при температурах на $170 - 200\text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем $CuFe_2O_4$ -СР-МВ-1.

Для образца $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН также проведено сравнение удельной скорости разложения N_2O в кинетической области с массивным $LaCO_3$, полученным под действием СВЧ-активации (Таблица 6).

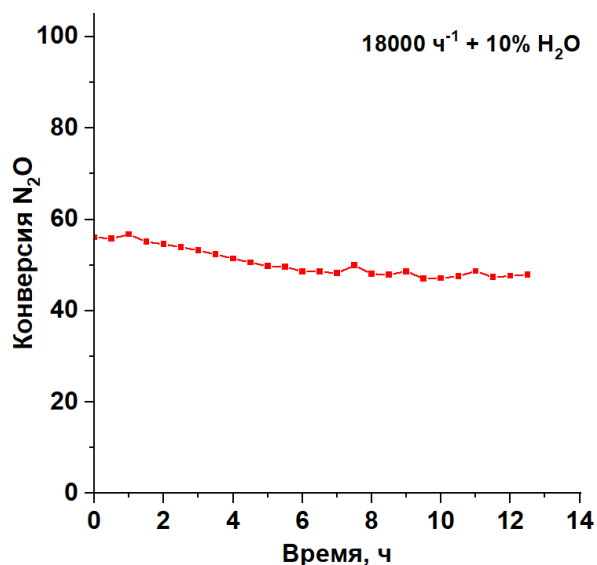


Рисунок 9 – Стабильность катализатора $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН.

Таблица 6 – Сравнение удельных скоростей разложения N₂O и энергий активации в области малых конверсий для образцов массивных LaCoO₃, полученных при термическом и микроволновом нагреве, и феррита меди.

Образец	Удельная скорость разложения N ₂ O, моль/(м ² ·с)	Энергия активации, кДж/моль
LaCoO ₃ -глиц.-5 1-ТН	$2.3 \cdot 10^{-9}$ ^[1]	237
LaCoO ₃ -глиц.-5 1-MW-5	$9.6 \cdot 10^{-9}$ ^[1]	208
CuFe ₂ O ₄ -CP-MW-1	$4.4 \cdot 10^{-9}$ ^[2]	105

¹308 °С

²455 °С

По данным Таблицы 6 видно, что удельная скорость разложения N₂O для образца LaCoO₃-глиц.-5_1-MW-5 выше по сравнению с образцом, полученным при термическом нагреве, а энергия активации – ниже на 29 кДж/моль. Видимо, кобальтат лантана, полученный при микроволновом нагреве, активнее в кинетической области за счет большего количества кислородных вакансий. При больших конверсиях активность LaCoO₃-глиц.-5_1-MW-5 становится ниже, чем у LaCoO₃-глиц.-5_1-ТН ввиду более низкой удельной поверхности. Массивный феррит меди показал самую низкую энергию активации по сравнению с массивным и нанесенным кобальтатоам лантана. Удельная скорость разложения N₂O в присутствии феррита меди выше, чем у LaCoO₃-глиц.-5_1-ТН, но ниже, по сравнению с LaCoO₃-глиц.-5_1-MW-5.

Разложение N_2O в присутствии нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$

Для повышения активности и стабильности массивного $LaCoO_3$ изучены нанесенные смешанные оксиды со структурой $LaCoO_3$ (Рисунок 10). Как показано на Рисунке 10, наибольшая скорость разложения N_2O достигается в присутствии образцов на основе оксидов циркония. Это, возможно, связано с тем, что на этих подложках образуется фаза перовскита $LaCoO_3$, в отличие от $\gamma-Al_2O_3$ и SiO_2 , для которых характерно образование алюминатов и силикатов кобальта за счет взаимодействия кобальта с подложкой (Рисунок 11). Для дальнейших исследований выбраны материалы на основе оксида циркония.

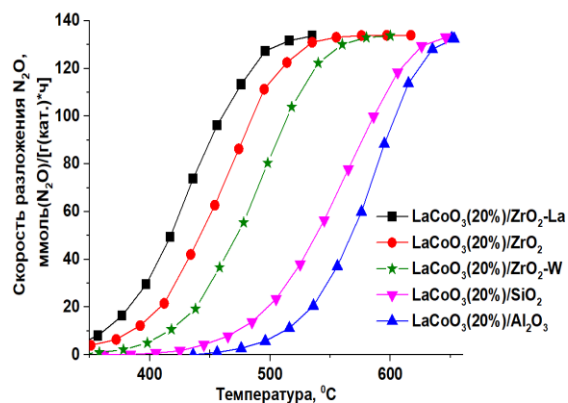


Рисунок 10 – Температурные кривые скорости разложения N_2O в присутствии образцов $LaCoO_3$ (20%)/Носитель-глин.-5_1-ТН (Носитель: ZrO_2 , ZrO_2-La , ZrO_2-W , SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$) (объемная скорость подачи – 3000 ч^{-1}).

Как видно из Рисунка 10, в зависимости от природы циркониевого носителя катализаторы демонстрируют различную скорость разложения N_2O . Исходя из данных ИК-спектроскопии диффузного отражения с использованием молекулы CO в качестве зонда, было выяснено, что для образцов $LaCoO_3(20\%)/\text{Носитель-глин.}-5_1\text{-ТН}$ (Носитель: ZrO_2 , ZrO_2-La и ZrO_2-W) характерна различная прочность адсорбции CO на координационно-ненасыщенных ионах Co^{2+} : $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La\text{-глин.}-5_1\text{-ТН} > LaCoO_3(20\%)/ZrO_2\text{-глин.}-5_1\text{-ТН} > LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-W\text{-глин.}-5_1\text{-ТН}$ (Рисунок 12).

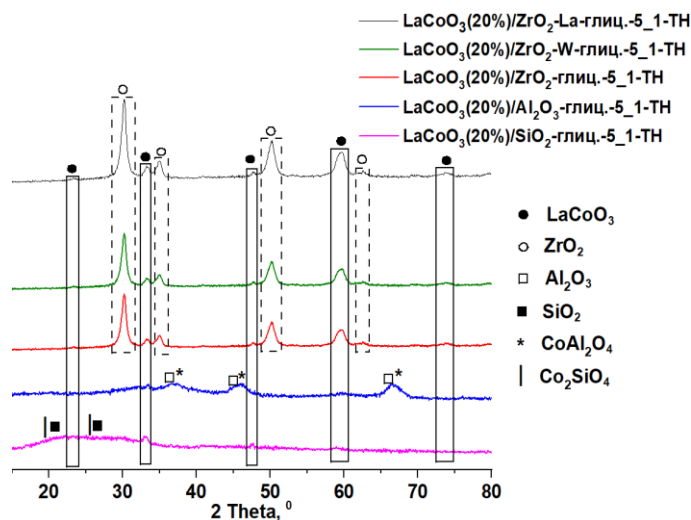
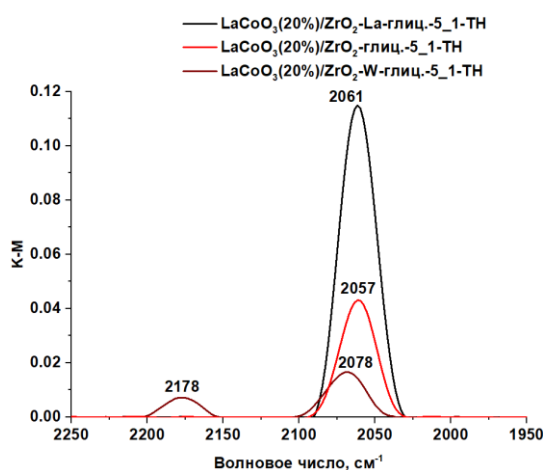
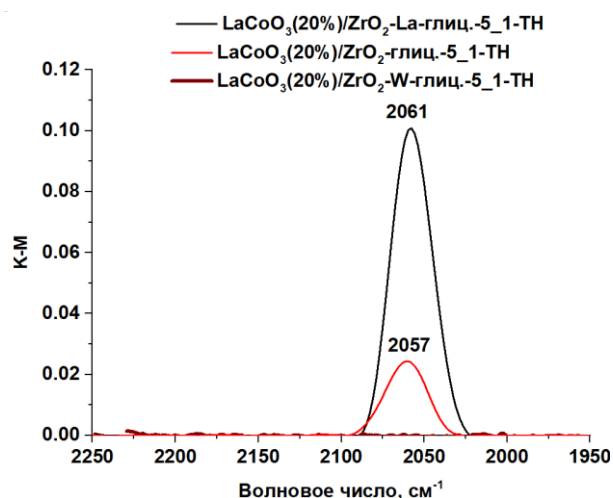


Рисунок 11 – Диффрактограммы образцов нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$.



Вакуумирование при 20 °С, 1 ч



Вакуумирование при 100 °С, 30 мин

Рисунок 12 – ИК-спектры диффузного отражения молекулы-зонда CO для нанесенных на носители на основе ZrO₂ смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO₃.

Для уточнения соотношения ионов Co²⁺/Co³⁺ проведен анализ РФЭ-спектров этих образцов. Показано, что соотношение ионов Co²⁺/Co³⁺ изменяется точно так же, как и прочность адсорбции CO на ионах Co²⁺:

LaCoO₃(20%)/ZrO₂-La-глиц.-5_1-ТН > LaCoO₃(20%)/ZrO₂-глиц.-5_1-ТН > LaCoO₃(20%)/ZrO₂-W-глиц.-5_1-ТН. Более того, содержание кислородных вакансий тоже удовлетворяет данному тренду. Это полностью коррелирует с рядом скоростей разложения N₂O в присутствии этих образцов (Рисунок 13).

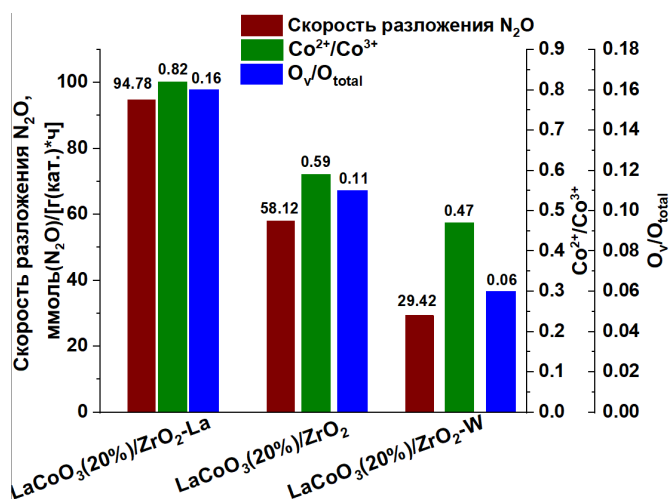


Рисунок 13 – Корреляция скорости разложения N₂O, соотношения Co²⁺/Co³⁺ и O_v/O_{total} для образцов LaCoO₃(20%)/Носитель-глиц.-5_1-ТН (Носитель: ZrO₂, ZrO₂-La и ZrO₂-W) (температура – 450 °С; объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

Предполагаемый механизм разложения N₂O в присутствии LaCoO₃(20%)/Носитель-глиц.-5_1-ТН (Носитель: ZrO₂, ZrO₂-La и ZrO₂-W) приведен на Рисунке 14.

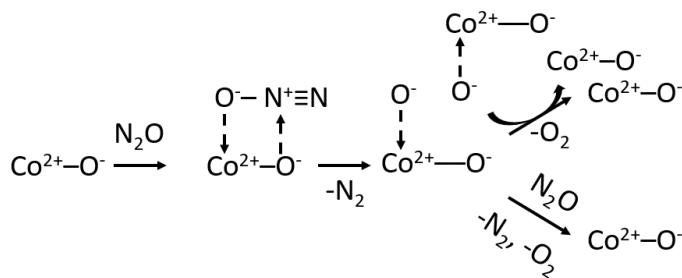


Рисунок 14 – Предполагаемый механизм разложения N_2O в присутствии $LaCoO_3(20\%)$ /Носитель-глиц.-5_1-ТН (Носитель: ZrO_2 , ZrO_2-La и ZrO_2-W).

Для последующих исследований выбран $LaCoO_3$, нанесенный на ZrO_2-La , ввиду более высокой скорости разложения N_2O в присутствии этого образца. Далее исследовано влияние содержания фазы $LaCoO_3$ на подложке ZrO_2-La на скорость разложения N_2O (Рисунок 15).

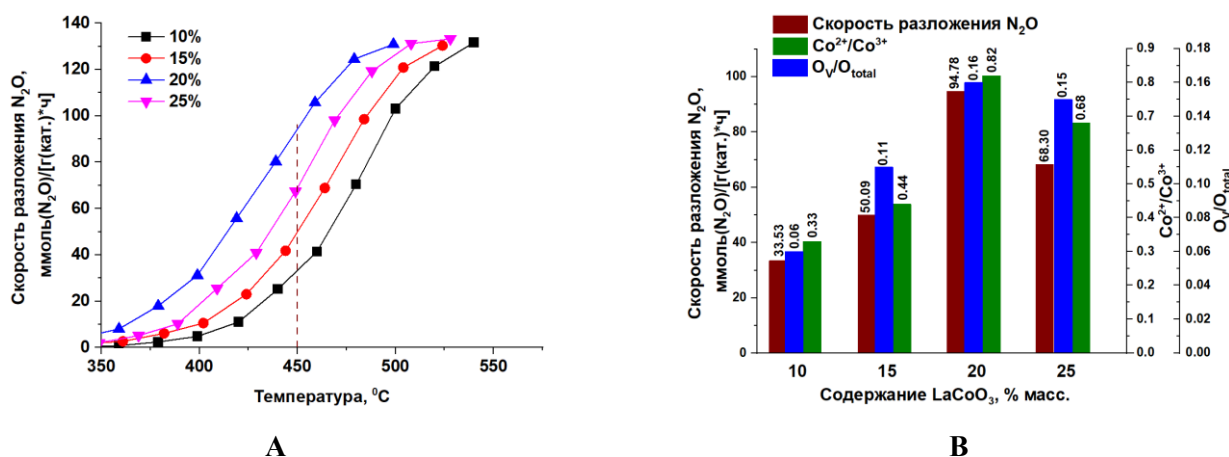


Рисунок 15 – Температурные кривые скорости разложения N_2O в присутствии образцов $LaCoO_3(X\%)/ZrO_2-La$ -глиц.-5_1-ТН (X: 10, 15, 20, 25) – (А) и корреляции скорости разложения N_2O при 450 °C с соотношением Co^{2+}/Co^{3+} и O_v/O_{total} – (В) (объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

Как показано на Рисунке 15 (В), скорость разложения N_2O проходит через максимум, соответствующий 20 %-ному содержанию $LaCoO_3$. Тренд изменения скорости разложения N_2O коррелирует с изменением соотношений Co^{2+}/Co^{3+} и O_v/O_{total} в рассматриваемых образцах. Вероятно, большая активность образца $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La$ -глиц.-5_1-ТН связана с большим содержанием координационно-ненасыщенных ионов Co^{2+} и их большей доступностью для молекул N_2O . $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La$ -глиц.-5_1-ТН оказался

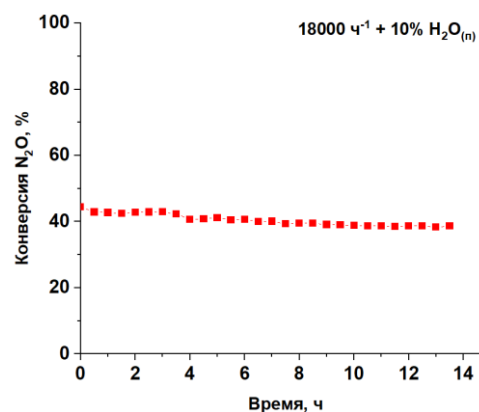


Рисунок 16 – Стабильность $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La$ -глиц.-5_1-ТН.

стабильным в присутствии 10% водяного пара в течение более чем 14 ч (Рисунок 16). Отметим, что для нанесенного LaCoO_3 характерно меньшее изменение текстурных характеристик, по сравнению с массивным образцом (Таблица 7).

Таблица 7 – Удельные поверхности и объемы пор исходных массивного и нанесенного LaCoO_3 и образцов после изучения стабильности в присутствии 10 % водяного пара.

Образец	$A_{\text{в.т.}}$, м ² /г	V_{total} , см ³ /г
LaCoO_3 -глиц.-5 1-ТН (исходный)	20	0.11
LaCoO_3 -глиц.-5 1-ТН (после катализа)	15	0.12
$\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глиц.-5 1-ТН (исходный)	69	0.17
$\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глиц.-5 1-ТН (после катализа)	66	0.18

Нами также изучено влияние СВЧ-активации при синтезе $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глиц.-5_1 на удельную скорость разложения N_2O (Таблица 8).

Таблица 8 – Сравнение удельных скоростей разложения N_2O и энергий активации в области малых конверсий для образцов нанесенных LaCoO_3 , полученных при термическом и микроволновом нагреве, и нанесенного феррита меди.

Образец	Удельная скорость разложения N_2O , моль/(м ² ·с)	Энергия активации, кДж/моль
$\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глиц.-5 1-ТН	$2.2 \cdot 10^{-10}$ [1]	150
$\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глиц.-5 1-MW-5	$2.5 \cdot 10^{-9}$ [1]	143
$\text{CuFe}_2\text{O}_4(20\%)/\text{ZrO}_2$ -La-CP-MW-1	$3.5 \cdot 10^{-10}$ [2]	153

¹346 °С

²408 °С

Исходя из данных Таблицы 8, можно прийти к выводу, что нанесенный LaCoO_3 , полученный при микроволновом нагреве, позволяет разлагать N_2O с удельной скоростью, на порядок большей, по сравнению с образцом, синтезированным при термическом нагреве. Нанесенный феррит меди обладает сопоставимой энергией активации и несколько большей удельной скоростью, чем $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глиц.-5_1-ТН, однако уступает по удельной скорости $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глиц.-5_1-MW-5.

Сравнение активности смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 и шпинели CuFe_2O_4 с промышленными катализаторами разложения N_2O

В качестве промышленных катализаторов разложения N_2O выбраны НТК-10 (Новомосковский институт азотной промышленности) и цеолит HZSM-5 (кремнеземный модуль равен 20, Гонконг). На Рисунке 17 приведено сравнение температурных кривых скорости разложения N_2O в присутствии указанных промышленных катализаторов с материалами, синтезированными в настоящей работе. Можно заметить, что образцы $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глиц.-5_1-ТН и $\text{CuFe}_2\text{O}_4(20\%)/\text{ZrO}_2$ -La-CP-MW-1 превосходят по скорости разложения N_2O промышленные аналоги

НТК-10 и HZSM-5. Массивный феррит меди уступает НТК-10, но работает при более низких температурах, по сравнению с HZSM-5.

Дополнительная область применения синтезированных материалов. Гидрирование CO₂

В настоящей работе дополнительно изучена реакция гидрирования CO₂ в присутствии некоторых синтезированных образцов. Данный раздел диссертации не является основным, а лишь показывает дополнительную область применения полученных каталитических систем.

На Рисунке 18 приведены данные о селективности исследуемых катализаторов по различным продуктам.

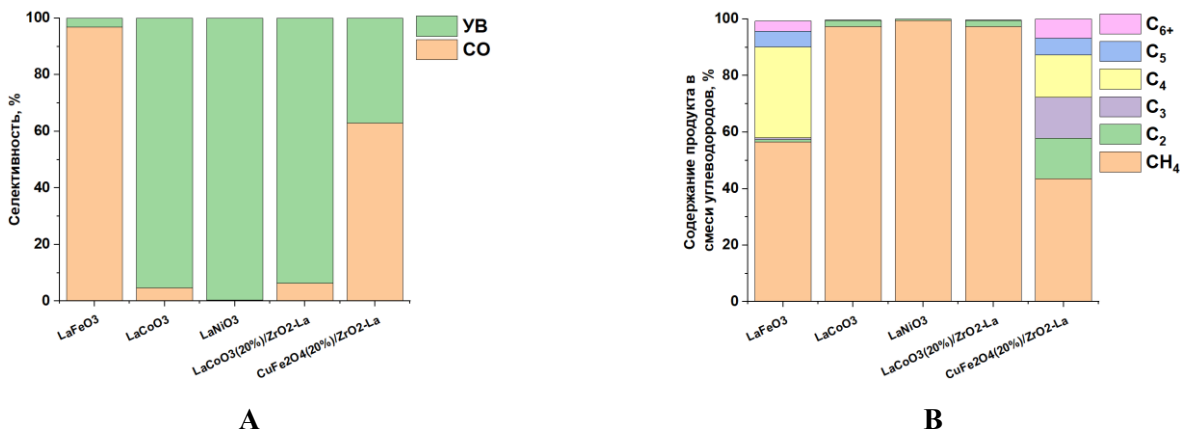


Рисунок 18 – Селективности по углеводородам и CO (А) и компонентный состав углеводородной фракции, полученной в результате гидрирования CO₂ в присутствии синтезированных катализаторов (Б). Температура процесса – 300 °С.

Наибольшую селективность по CO показали массивный LaFeO₃ (97%) и нанесенный на ZrO₂-La₂O₃ феррит меди (63%). В присутствии массивного и нанесенного LaCoO₃, а также никелата лантана преимущественно протекала реакция метанирования (селективность по метану для всех 3 образцов превышала 90%). Нанесенный на ZrO₂-La₂O₃ феррит меди позволил получать бутан-бутиленовую фракцию на 50% состоящую из изомерных бутенов.

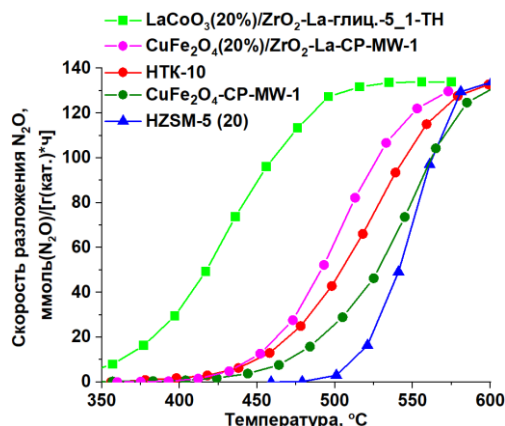


Рисунок 17 – Сравнение температурных кривых скорости разложения N₂O в присутствии промышленных катализаторов с материалами, синтезированными в настоящей работе (объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

Выводы

1. Синтезированы массивные и нанесенные смешанные оксиды со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) как при термическом, так и при микроволновом нагреве. Образцы массивного и нанесенного на $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ феррита меди, а также массивного и нанесенного на $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ LaCoO_3 получены с использованием СВЧ-активации впервые.
2. Впервые изучены и сопоставлены каталитические свойства массивных и нанесенных ферритов меди, синтезированных разными методами (соосаждение, использование органических добавок, СВЧ-активация), в разложении N_2O . Установлено влияние соотношений $\text{O}_V/\text{O}_{\text{total}}$ и $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, определенных методом РФЭС, на активность феррита меди в разложении N_2O и предложен механизм этой реакции, предположительно, с участием $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^+$ активных центров.
3. Впервые изучена и сопоставлена активность массивных и нанесенных кобальтатов лантана, синтезированных разными методами (использование органических добавок, СВЧ-активация), в разложении N_2O . Установлено влияние соотношений $\text{O}_V/\text{O}_{\text{total}}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, определенных методом РФЭС, на активность кобальтатов лантана в разложении N_2O и предложен механизм этой реакции с участием $\text{Co}^{2+}\text{-O}^-$ Льюисовских кислотно-основных пар.
4. Впервые показано, что нанесение фазы LaCoO_3 на подложку $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ в концентрации 20 % масс. позволяет повысить активность LaCoO_3 в 2–6.5 раз по сравнению с массивным образцом.
5. Впервые изучена кинетика разложения N_2O в присутствии массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaCoO_3 . Показано, что наибольшая удельная скорость разложения закиси азота достигается на образцах массивного и нанесенного на $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ LaCoO_3 , синтезированных с использованием СВЧ-активации.
6. Синтезированные в настоящей работе смешанные оксиды также оказались эффективны в реакции гидрирования CO_2 . Наибольшую селективность по CO показали массивный LaFeO_3 (97%) и нанесенный на $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ феррит меди (63%). В присутствии массивного и нанесенного LaCoO_3 , а также никелата лантана преимущественно протекала реакция метанирования (селективность по метану для всех 3 образцов превышала 90%).

Нанесенный на $ZrO_2-La_2O_3$ феррит меди позволил получать бутан-бутиленовую фракцию на 50% состоящую из изомерных бутенов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Zemlianskii P.**, Morozov D., Kapustin G., Davshan N., Kalmykov K., Chernyshev V., Kustov A., Kustov L. The influence of the synthesis route and microwave activation on the $CuFe_2O_4$ spinel mixed oxide catalysts activity in N_2O decomposition // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – P. 34081 – 34090.
2. **Zemlianskii P.**, Morozov D., Kapustin G., Davshan N., Tkachenko O., Kalmykov K., Chernyshev V., Kustov A., Kustov L. Supported $LaCoO_3$ perovskite-like oxides for N_2O decomposition: The key role of the support nature and $LaCoO_3$ content // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – Vol. 698. – P. 134546.
3. **Zemlianskii P.V.**, Kustov A.L., Kapustin G.I., Davshan N.A., Kalmykov K.B., Chernyshev V.V., Kustov L.M. Kinetics of N_2O decomposition over bulk and supported $LaCoO_3$ perovskites // *Mendeleev Communications*. – 2024. – Vol. 34. – P. 653 – 655.
4. **Землянский П.В.**, Кучеров А.В., Давшан Н.А., Кустов А.Л., Кустов Л.М. Способ очистки воздуха от диэтиламина. Патент РФ RU2797201, 2023.
5. **Землянский П.В.**, Кучеров А.В., Давшан Н.А., Кустов А.Л., Кустов Л.М. Способ очистки воздуха от этанола. Патент РФ RU2798584, 2023.
6. **Землянский П.В.**, Морозов Д.А., Кустов А.Л., Кустов Л.М. Нанесенные смешанные оксиды со структурой перовскита $LaCoO_3$ – эффективные катализаторы разложения N_2O . XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Федеральная территория «Сириус», 7-12 октября 2024.
7. **Землянский П.В.**, Морозов Д.А. Катализаторы разложения N_2O на основе нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$. Ключевая роль природы носителя и концентрации фазы $LaCoO_3$. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», Москва, 12-26 апреля 2024.
8. **Землянский П.В.**, Морозов Д.А. Синтез катализаторов разложения N_2O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели $CuFe_2O_4$. Влияние способа нагрева и продолжительности СВЧ-активации. XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 9-12 апреля 2024.
9. **Землянский П.В.**, Морозов Д.А., Кустов А.Л., Кустов Л.М. Катализаторы разложения N_2O на основе смешанных оксидов $LaBO_3$ (B: Fe, Co, Ni) со структурой перовскита: влияние условий синтеза на каталитические свойства. II International scientific conference Catalysis for a Sustainable World, Москва, 12-15 декабря 2023.
10. **Землянский П.В.** Совершенствование процесса полного окисления диэтиламина за счет СВЧ-нагрева слоя катализатора. TATARSTAN UPEXPRO 2023, Казань, 6-9 апреля 2023.
11. **Землянский П.В.** Полное окисление диэтиламина на нанесенном $LaCoO_3$ в условиях СВЧ-нагрева. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», Москва, 10-21 апреля 2023.
12. **Землянский П.В.**, Кучеров А.В., Давшан Н.А., Кустов А.Л., Кустов Л.М., Каталитическое окисление диэтиламина на $LaCoO_3/ZrO_2-La$ в условиях

- микроволнового нагрева. XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 3-7 апреля 2023.
13. Петренко А.К., Медведева Т.Б., **Землянский П.В.**, Тимофеева М.Н., Громов Н.В. Исследование процесса жидкофазного пероксидного окисления фенола в присутствии твердых железосодержащих оксидных катализаторов различной структуры. Международная экологическая студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий», Новосибирск, 28-29 октября 2023.
 14. **Землянский П.В.** Микроволновый синтез оксидных катализаторов очистки сточных вод от фенола. Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Седьмая школа молодых учёных, Красноярск, 2-6 октября 2023.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. Кустову Леониду Модестовичу, а также к.х.н. Кустову Александру Леонидовичу за всестороннюю помощь при выполнении работы и обсуждении результатов. Автор признателен д.х.н., проф. Чернышеву В.В., к.х.н. Калмыкову К.Б., к.х.н. Капустину Г.И., к.х.н. Ткаченко О.П. и Давшану Н.А. за помощь в исследовании катализаторов различными физико-химическими методами. Автор благодарит свою жену, Землянскую Алину Сергеевну, и родителей, Землянского Виталия Сергеевича и Землянскую Людмилу Анатольевну, за поддержку и теплую атмосферу, которую они всегда создавали и продолжают это делать.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на крупные научные проекты в приоритетных областях научно-технического развития № 075-15-2024-547, а также РНФ, проект № 23-73-30007.