

УДК 541.128:546.57,661.857.455,544.723.3
DOI: 10.17223/24135542/22/1

Н.Н. Михеева, Г.В. Мамонтов

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Влияние соотношения SiOH/Ag на каталитическую активность Ag/SBA-15 катализаторов в реакции окисления CO¹

Исследовано влияние температуры предобработки носителя SBA-15 на каталитическую активность Ag/SBA-15 катализаторов в реакции окисления CO. Катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости. Предварительно была проведена прокалка носителей при 500, 700 и 900°C. Катализаторы и носители исследовались методами низкотемпературной адсорбции азота, ТПД-H₂O, ТПВ-H₂ и были протестированы в реакции окисления CO. Выявлено, что температура прокали носителя SBA-15 влияет на характер распределения серебра и на каталитическую активность катализаторов.

Ключевые слова: серебряные катализаторы, SBA-15, окисление CO, предобработка носителя, активные центры

Введение

Серебросодержащие катализаторы на основе оксида кремния (Ag/SiO₂) хорошо известны и широко используются в различных окислительных процессах [1–3]. Особенно большой интерес представляет использование такого типа катализаторов в реакции низкотемпературного окисления CO. Этот процесс имеет как большое практическое применение (очистка воздуха, решение проблемы «холодного запуска» автомобильных двигателей, защита окружающей среды от вредных выбросов и т.д.) [4–6], так и теоретическое значение, связанное с использованием реакции окисления CO в качестве модельной для исследования механизмов каталитических окислительных реакций в целом [7, 8].

Активность серебросодержащих катализаторов зависит от ряда факторов, включающих условия предобработки оксида кремния, размер частиц серебра, количество введенного серебра и способ активации катализатора. Согласно литературным данным наибольшей активностью обладают катализаторы с размером частиц серебра в диапазоне 3–5 нм, что связано с особенностями распределения активных форм кислорода на поверхности частиц серебра [9, 10]. Важнейшую роль в формировании частиц серебра играют свойства носителя. В [11, 12] было показано влияние отношения количества

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90189.

силанольных групп на поверхности силикагеля к количеству введенного серебра на характер распределения серебра и на активность катализаторов в реакции окисления CO. Отмечено, что уменьшение количества сланольных групп вследствие прокали при высоких температурах приводит к образованию крупных агломератов серебра с повышенной дефектностью. Использование оптимального соотношения количества силанольных групп на поверхности оксида кремния и количества вводимого серебра позволяет получить выкоактивные Ag/SiO₂ катализаторы.

SBA-15 представляет собой наноструктурированный оксид кремния с цилиндрическими пораами диаметром 6–8 нм [13]. Ранее было показано, что использование пор SBA-15 в качестве нанореакторов позволяет стабилизировать частицы серебра размером менее 5 нм [14, 15]. В настоящей работе исследуется влияние соотношения OH/Ag на образование активных частиц серебра и каталитическую активность катализаторов Ag/SBA-15 в реакции окисления CO.

Экспериментальная часть

Носитель SBA-15 был синтезирован темплатным методом, описанным в [16]. В качестве темплата использовался триблоксополимер Pluronic P123. Полученный SBA-15 был подвергнут прокалке при температурах 500, 700 и 900°C, в результате чего было получено три типа носителей: SBA-500, SBA-700 и SBA-900. На основе этих носителей методом пропитки по влагеомкости были синтезированы серебросодержащие катализаторы. В качестве пропиточного раствора использовался водный раствор AgNO₃. Содержание серебра в катализаторах варьировало в пределах 5–15 мас. % Ag.

Пористая структура образцов была исследована методом низкотемпературной адсорбции азота. Измерения проводились на автоматическом газоадсорбционном анализаторе 3Flex (Micrometritics, USA). Для построения распределения пор по размерам использовали метод BJH-Desorption с анализом десорбционной ветви изотермы адсорбции-десорбции азота.

Исследование свойств поверхности приготовленного SBA-15 проводились методом температурно-программированной десорбции воды (ТПД-H₂O) с использованием хемосорбционного анализатора AutoChem HP. Перед экспериментом образцы дегазировали в вакууме (10⁻² Торр) при 200°C в течение 2 ч для удаления физически адсорбированной воды [12, 17]. Затем образцы погружали в дистиллированную воду, выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч и далее сушили при 70°C в течение ночи. Эксперимент ТПД проводился в интервале температур от 200 до 900°C при скорости нагрева 10 °C/мин в потоке He (расход 20 мл/мин). Для предотвращения конденсации водяных паров все линии аппарата нагревали до 110°C.

Особенности восстановления катализаторов исследовали методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-H₂) с использованием хемосорбционного анализатора AutoChem HP. Перед экспериментом образцы окисляли в потоке воздуха (20 мл/мин) при темпера-

туре 500°C в течение 30 мин. Эксперименты ТПВ-Н₂ проводились в интервале температур от –50 до 700°C при скорости нагрева 10 °C/мин с использованием смеси 10% Н₂/Ar (скорость потока 20 мл/мин).

Исследование каталитической активности полученных катализаторов проводилось на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA), сопряженном с квадрупольным газовым масс-спектрометром UGA-300 (Stanford Research Systems, USA) для анализа конверсии СО. Перед экспериментом образцы окисляли в потоке воздуха (20 мл/мин) при температуре 500°C в течение 30 мин. Эксперимент проводился с использованием навески 0,1 г катализатора и газовой смеси СО и О₂ в гелии в соотношении СО и О₂ как 1:7,8 (общая скорость газового потока 30 мл/мин). Нагрев осуществлялся в интервале температур от 50 до 500°C, скорость нагрева 5 °C/мин.

Результаты и обсуждение

Пористая структура носителей. Пористая структура синтезированных носителей и катализаторов исследовалась методом низкотемпературной адсорбции азота. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота и соответствующие распределения пор по размерам для полученных носителей.

Все три носителя характеризуются наличием петли гистерезиса типа H1 в диапазоне относительного давления 0,55–0,72, характерной для мезопористых структур с цилиндрической геометрией пор [18]. Повышение температуры прокалики до 700 и 900°C приводит к незначительному смещению петли гистерезиса в область низких относительных давлений и уменьшению общей величины адсорбции азота, что свидетельствует об уменьшении объема пор вследствие увеличения температуры прокалики. Образец SBA-500 характеризуется узким распределением пор по размерам (см. рис. 1, б) в интервале 6,0–7,5 нм, характерном для систем типа SBA-15. При увеличении температуры прокалики происходит смещение распределения пор в сторону меньших диаметров, а также уменьшение объема пор.

В табл. 1 представлены текстурные характеристики исследуемых носителей. Видно, что носитель, прокаленный при 500°C, характеризуется высокой удельной поверхностью 717 м²/г и объемом пор 0,956 см³/г. При увеличении температуры прокалики происходит уменьшение величины удельной поверхности, объема и диаметра пор, что свидетельствует об усадке структуры SBA-15 вследствие увеличения температуры прокалики.

В табл. 2 представлены данные по пористым характеристикам серебро-содержащих катализаторов. Можно заметить, что введение серебра в структуру SBA-15 приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор при практически неизменной величине диаметра пор. Это свидетельствует о распределении серебра внутри пористого пространства SBA-15, возможно, с частичным блокированием пор.

Таким образом, синтезированные образцы имеют структуру, характерную для носителей типа SBA-15. Поскольку при увеличении температуры

прокалки удельная поверхность снижается несильно, можно говорить об относительной термической стабильности полученного носителя. Введение серебра приводит к падению величин удельной поверхности и объема пор вследствие распределения серебра внутри пористого пространства SBA-15.

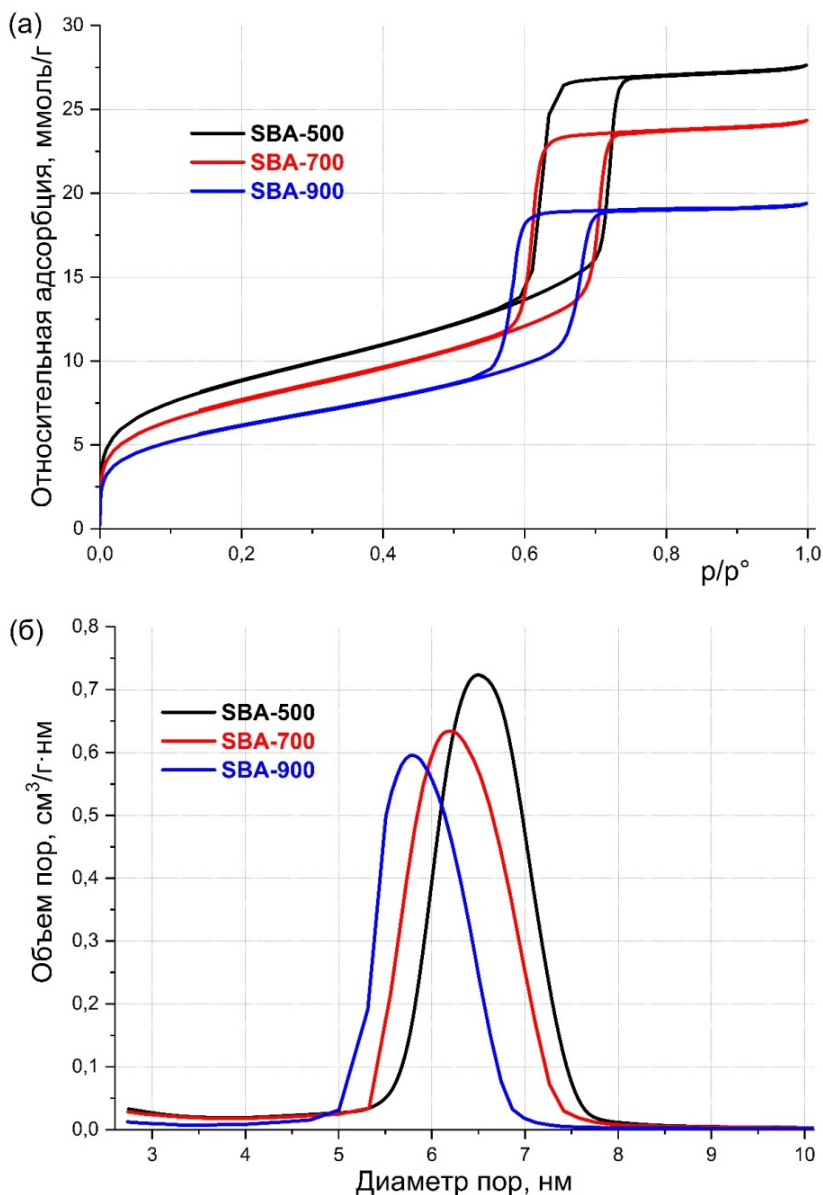


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и соответствующие распределения пор по размерам (б) для синтезированных носителей

Таблица 1

Текстурные характеристики и содержание ОН групп на поверхности SBA-15 носителей

Образцы	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, нм	ОН/нм ²	мкмоль(ОН)/г
SBA-500	717	0,956	6,6	1,45	866
SBA-700	622	0,881	6,2	1,34	692
SBA-900	501	0,716	5,8	1,17	488

Таблица 2

Текстурные характеристики серебросодержащих катализаторов

Образцы	5Ag/SBA-500	5Ag/SBA-700	5Ag/SBA-900	10Ag/SBA-500	10Ag/SBA-700	10Ag/SBA-900	15Ag/SBA-500	15Ag/SBA-700	15Ag/SBA-900
$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	420	424	373	440	393	330	349	352	289
$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	0,762	0,728	0,575	0,786	0,676	0,501	0,631	0,613	0,443
$D_{\text{пор}}$, нм	6,6	6,4	5,7	6,6	6,4	5,7	6,6	6,4	5,8

Изучение количества SiOH групп на поверхности носителей. На рис. 2 изображены профили ТПД-Н₂O исследуемых образцов.

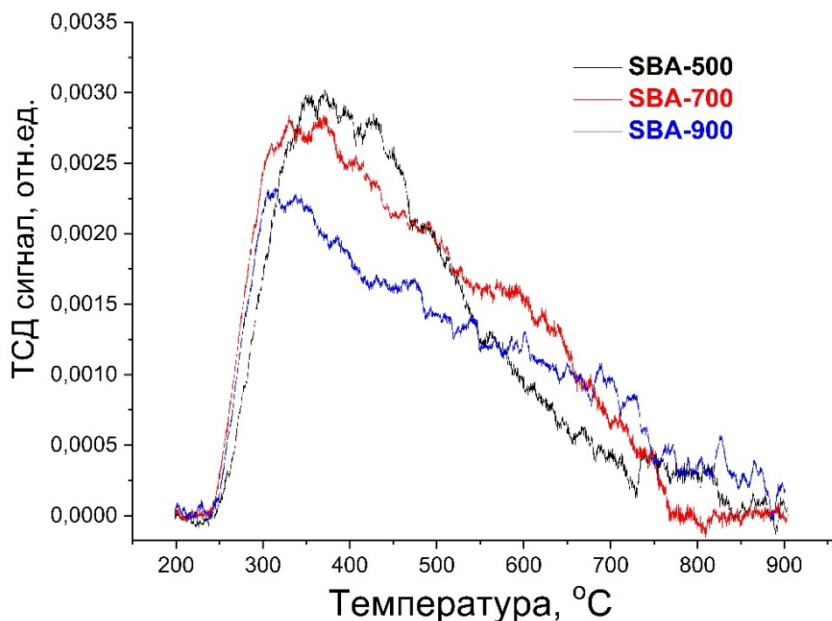


Рис. 2. Профили ТПД-Н₂O исследуемых образцов носителей

Из приведенных в табл. 1 данных по количеству OH-групп на поверхности SBA-15 видно, что первичный SBA-15, прокаленный при 500°C, характеризуется концентрацией 1,45 OH-групп на 1 нм² поверхности. При увеличении температуры прокали до 700 и 900°C количество OH-групп на поверхности SBA-15 уменьшается до 1,34 и 1,17 OH/нм² соответственно. Согласно данным, полученным методом ТПД-H₂O, и данным литературы [17], при увеличении температуры прокали происходит дегидроксилирование поверхности SBA-15, в результате чего уменьшается количество OH-групп на поверхности, что видно по уменьшению интенсивности ТПД-H₂O пика в низкотемпературной области 250–550°C. В то же время происходит образование силоксановых групп, о чем свидетельствует появление плеча на профилях ТПД-H₂O на 550–700°C для SBA-700 и SBA-900 (см. рис. 2).

Изучение особенностей восстановления AgO_x на поверхности катализаторов. Особенности восстановления катализаторов были исследованы методом ТПВ-H₂. Как видно из полученных данных (рис. 3), все катализаторы характеризуются наличием трех пиков поглощения водорода: при температуре 25–40°C, при температуре 75–85°C, при которых происходит восстановление центров AgO_x, и при температуре 400–600°C, при которой восстанавливаются центры Ag(I), сильно связанные с поверхностью силикагеля за счет образования связи Si-O-Ag [11, 12]. При увеличении температуры прокали происходит уменьшение интенсивности пика на 400–600°C, что свидетельствует об уменьшении количества сильносвязанных Ag(I) центров вследствие уменьшения количества силанольных групп на поверхности носителя.

Изучение каталитической активности в реакции окисления СО. На рис. 4 представлены данные по исследованию каталитической активности полученных катализаторов в реакции окисления СО. Для всех представленных катализаторов характерно достижение 100%-ной конверсии при температуре ниже 80°C. Для многих образцов характерно наличие двойной пиковой конверсии в интервале температур от –20 до 45°C, которая может быть связана с восстановлением активных частиц (вероятно, окисленных кластеров серебра) (см. рис. 4) [11].

Наиболее выраженной двойная пиковая конверсия является для катализаторов, нанесенных на носитель, прокаленный при 900°C, что свидетельствует о влиянии предобработки носителя на характер распределения серебра на поверхности катализатора. Как указывалось в [11], частицы серебра на поверхности оксида кремния стабилизируются силанольными группами, предотвращающими агломерацию серебра на поверхности.

Меньшее количество силанольных групп на поверхности SBA-700 и SBA-900 приводит к образованию кластеров серебра на поверхности катализаторов, о чем также свидетельствует менее выраженное падение удельной поверхности при введении серебра на SBA-700 и SBA-900 (см. табл. 1). Вследствие более дефектной структуры крупные частицы серебра способны включать большее количество атомов кислорода, что и приводит к появлению низкотемпературного пика на кривых окисления СО.

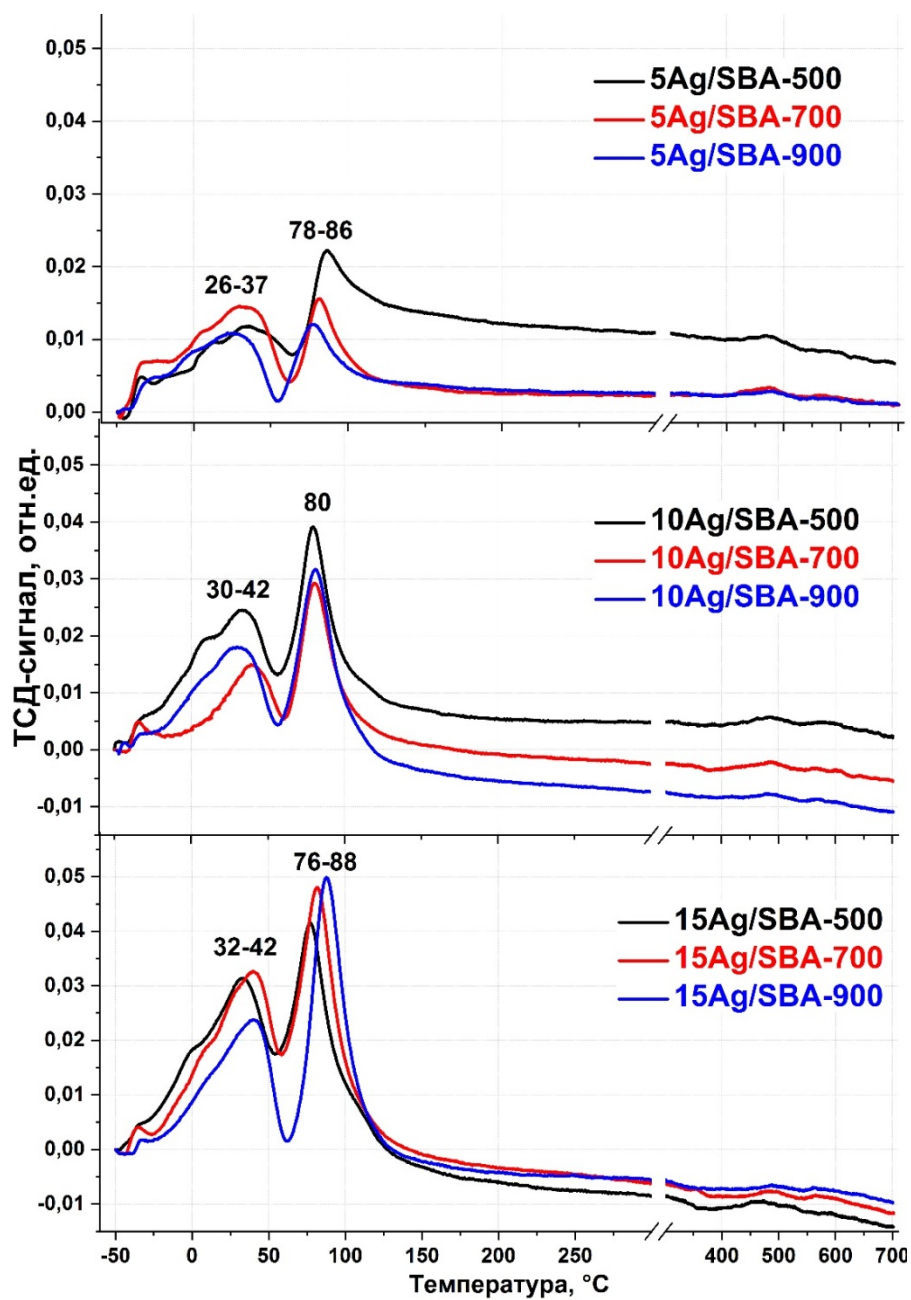


Рис. 3. Профили ТПВ-Н₂ исследуемых катализаторов

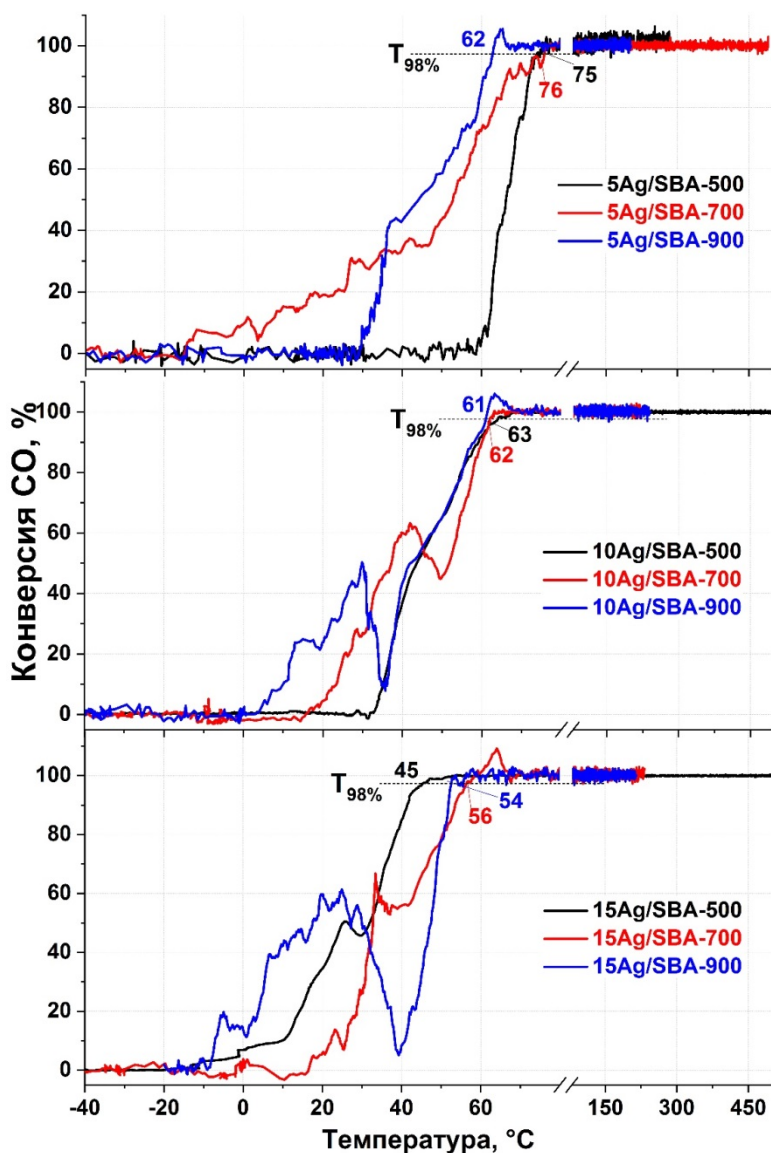


Рис. 4. Кривые каталитического окисления CO

Выводы

Таким образом, были получены SBA-15 системы, прокаленные при 700 и 900°C и сохранившие высокую удельную поверхность. Показано влияние температуры прокали носителя на характер распределения серебра и его реакционную способность. Повышение температуры прокали приводит к уменьшению количества силанольных групп на поверхности носителя, что, в свою очередь, вызывает формирование более крупных частиц

серебра. Вследствие более высокой дефектности и способности принимать большее количество атомов кислорода эти частицы обладают более высокой реакционной способностью при низких температурах. Однако при повышенных температурах более высокой реакционной способностью обладают частицы с меньшей дисперсностью.

Литература

1. Zhang X., Qu Z., Li X., Wen M., Quan X., Ma D., Wu J. Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ catalysts // *Separation and purification technology*. 2010. Vol. 72, № 3. P. 395–400.
2. Dai W.L., Cao Y., Ren L.P., Yang X.L., Xu J.H., Li H.X., Fan K.N. Ag–SiO₂–Al₂O₃ composite as highly active catalyst for the formation of formaldehyde from the partial oxidation of methanol // *Journal of Catalysis*. 2004. Vol. 228, № 1. P. 80–91.
3. Alimunnisa J., Ravichandran K., Meena K.S. Synthesis and characterization of Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications // *Journal of Molecular Liquids*. 2017. № 231. P. 281–287.
4. Biemelt T., Wegner K., Teichert J., Lohe M.R., Martin J., Grothe J., Kaskel S. Hopcalite nanoparticle catalysts with high water vapour stability for catalytic oxidation of carbon monoxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. № 184. P. 208–215.
5. Kale M.J., Gidcumb D., Gulian F.J., Miller S.P., Clark C.H., Christopher P. Evaluation of platinum catalysts for naval submarine pollution control // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. № 203. P. 533–540.
6. Arunkumar S., Hou T., Kim Y.B., Choi B., Park S.H., Jung S., Lee D.W. Au Decorated ZnO hierarchical architectures: Facile synthesis, tunable morphology and enhanced CO detection at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. № 243. P. 990–1001.
7. Pahalagedara L., Kriz D.A., Wasalathanthri N., Weerakkody C., Meng Y., Dissanayake S., Meyer R.J. Benchmarking of manganese oxide materials with CO oxidation as catalysts for low temperature selective oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. № 204. P. 411–420.
8. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Chesnokov V.V., Mishakov I.V. CO oxidation over Pd/ZrO₂ catalysts: role of support's donor sites // *Molecules*. 2016. Vol. 21, № 10. P. 1289.
9. Yu L., Shi Y., Zhao Z., Yin H., Wei Y., Liu J., Wang A. Ultrasmall silver nanoparticles supported on silica and their catalytic performances for carbon monoxide oxidation // *Catalysis Communications*. 2011. Vol. 12, № 7. P. 616–620.
10. Zhang X., Qu Z., Jia J., Wang Y. Ag nanoparticles supported on wormhole HMS material as catalysts for CO oxidation: Effects of preparation methods // *Powder technology*. 2012. № 230. P. 212–218.
11. Dutov V.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I., Vodyankina O.V. The effect of support pretreatment on activity of Ag/SiO₂ catalysts in low-temperature CO oxidation // *Catalysis Today*. 2016. № 278. P. 150–156.
12. Dutov V.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I., Liotta L.F., Vodyankina O.V. Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO₂ catalysts: Effect of OH/Ag ratio // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. № 221. P. 598–609.
13. Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R., Yamashita H. Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12, № 21. P. 11333–11363.
14. Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Mamontov G.V. The effect of Ag and CeO₂ distribution on SBA-15 surface on the activity of Ag–CeO₂/SBA-15 catalysts in CO and methanol oxidation // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019. Vol. 92, № 2. p. 398–407.

15. Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Larichev Y.V., Mamontov G.V. Toluene abatement on Ag-CeO₂/SBA-15 catalysts: synergistic effect of silver and ceria // *Materials Today Chemistry*. 2021. № 21. P. 100530.
16. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *Journal of the American Chemical Society*. 1998. Vol. 120, № 24. P. 6024–6036.
17. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000. Vol. 173, № 1-3. P. 1–38.
18. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and applied chemistry*. 2015. Vol. 87, № 9-10. P. 1051–1069.

Информация об авторах:

Михеева Наталья Николаевна, младший научный сотрудник Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: natlitv93@yandex.ru

Мамонтов Григорий Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: grigoriymamontov@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 22, 6–16. DOI: 10.17223/24135542/22/1

N.N. Mikheeva, G.V. Mamontov

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

**Effect of SiOH/Ag ratio on catalytic activity of Ag/SBA-15 catalysts
in CO oxidation reaction¹**

The effect of the pretreatment temperature of the SBA-15 support on the catalytic activity of Ag / SBA-15 catalysts was studied in the CO oxidation reaction. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation. The supports were preliminarily calcined at 500, 700, and 900 °C. The catalysts and supports were investigated by low-temperature nitrogen adsorption, TPD-H₂O, TPR-H₂ and were tested in the CO oxidation reaction. It was found that the calcination temperature of the SBA-15 support affects the nature of the distribution of silver and the catalytic activity of the catalysts.

Keywords: silver catalysts; SBA-15; CO oxidation; support pretreatment; active sites

References

1. Zhang, X.; Qu, Z.; Li, X.; Wen, M.; Quan, X.; Ma, D.; Wu, J. Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ catalysts. Separation and purification technology, 2010, 72(3), 395–400.
2. Dai, W. L.; Cao, Y.; Ren, L. P.; Yang, X. L.; Xu, J. H.; Li, H. X.; Fan, K. N. Ag–SiO₂–Al₂O₃ composite as highly active catalyst for the formation of formaldehyde from the partial oxidation of methanol. *Journal of Catalysis*, 2004, 228(1), 80–91.
3. Alimunnisa, J.; Ravichandran, K.; Meena, K. S. Synthesis and characterization of Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 231, 281–287.

¹ This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 19-33-90189).

4. Biemelt, T.; Wegner, K.; Teichert, J.; Lohe, M. R.; Martin, J.; Grothe, J.; Kaskel, S. Hopperite nanoparticle catalysts with high water vapour stability for catalytic oxidation of carbon monoxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 184, 208–215.
5. Kale, M. J.; Gidcumb, D.; Gulian, F. J.; Miller, S. P.; Clark, C. H.; Christopher, P. Evaluation of platinum catalysts for naval submarine pollution control. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203, 533–540.
6. Arunkumar, S.; Hou, T.; Kim, Y. B.; Choi, B.; Park, S. H.; Jung, S.; Lee, D. W. Au Decorated ZnO hierarchical architectures: Facile synthesis, tunable morphology and enhanced CO detection at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243, 990–1001.
7. Pahalagedara, L.; Kriz, D. A.; Wasalathanthri, N.; Weerakkody, C.; Meng, Y.; Disanayake, S.; Meyer, R. J. Benchmarking of manganese oxide materials with CO oxidation as catalysts for low temperature selective oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204, 411–420.
8. Vedyagin, A. A.; Volodin, A. M.; Kenzhin, R. M.; Chesnokov, V. V.; Mishakov, I. V. CO oxidation over Pd/ZrO₂ catalysts: role of support's donor sites. *Molecules*, 2016, 21(10), 1289.
9. Yu, L.; Shi, Y.; Zhao, Z.; Yin, H.; Wei, Y.; Liu, J.; Wang, A. Ultrasmall silver nanoparticles supported on silica and their catalytic performances for carbon monoxide oxidation. *Catalysis Communications*, 2011, 12(7), 616–620.
10. Zhang, X.; Qu, Z.; Jia, J.; Wang, Y. Ag nanoparticles supported on wormhole HMS material as catalysts for CO oxidation: Effects of preparation methods. *Powder technology*, 2012, 230, 212–218.
11. Dutov, V. V.; Mamontov, G. V.; Zaikovskii, V. I.; Vodyankina, O. V. The effect of support pretreatment on activity of Ag/SiO₂ catalysts in low-temperature CO oxidation. *Catalysis Today*, 2016, 278, 150–156.
12. Dutov, V. V.; Mamontov, G. V.; Zaikovskii, V. I.; Liotta, L. F.; Vodyankina, O. V. Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO₂ catalysts: Effect of OH/Ag ratio. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221, 598–609.
13. Verma, P.; Kuwahara, Y.; Mori, K.; Raja, R.; Yamashita, H. Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications. *Nanoscale*, 2020, 12(21), 11333–11363.
14. Mikheeva, N. N.; Zaikovskii, V. I.; Mamontov, G. V. The effect of Ag and CeO₂ distribution on SBA-15 surface on the activity of Ag–CeO₂/SBA-15 catalysts in CO and methanol oxidation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 92(2), 398–407.
15. Mikheeva, N. N.; Zaikovskii, V. I.; Larichev, Y. V.; Mamontov, G. V. Toluene abatement on Ag–CeO₂/SBA-15 catalysts: synergistic effect of silver and ceria. *Materials Today Chemistry*, 2021, 21, 100530.
16. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(24), 6024–6036.
17. Zhuravlev, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 173(1-3), 1–38.
- Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 2015 87(9-10), 1051–1069.

Information about the authors:

Mikheeva Natalia Nikolaevna, Junior Researcher of the Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: natlity93@yandex.ru

Mamontov Grigory Vladimirovich, PhD in Chemistry, Senior Researcher, Associate Professor, Tomsk State University (Tomsk, Russia) E-mail: grigoriymamontov@mail.ru