

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

На правах рукописи



**Симакина Екатерина Александровна**

**Церийсодержащие твердые растворы  
для экологического катализа**

2.6.7. Технология неорганических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., доцент  
Либерман Елена Юрьевна

Москва – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Физико-химические свойства диоксида церия .....	11
1.2. Твердые растворы замещения на основе кристаллической решетки диоксида церия .....	15
1.3. Твердые растворы Ce-Zr-O.....	16
1.4. Твердые растворы Ce-Mn-O.....	17
1.5. Твердые растворы Ce-Sn-O .....	19
1.6. Твердые растворы состава Ce – Me – O, где Me – редкоземельные металлы (РЗМ).....	21
1.7. Методы синтеза нанодисперсных церийсодержащих каталитически активных материалов .....	23
1.8. Применение диоксида церия и церийсодержащих композиций в каталитических процессах.....	40
1.9. Выводы из литературного обзора.....	49
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	50
2.1. Материалы и реактивы .....	50
2.2. Синтез нанодисперсного диоксида церия и церийсодержащих твердых растворов.....	51
2.3. Синтез нанесенных катализаторов .....	55
2.4. Исследование свойств полученных катализаторов методами физико-химического анализа.....	56
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО И СН <sub>4</sub> .....	61
3.1. Характеристики и каталитические свойства диоксида церия, полученного методами прямого и обратного осаждения, в реакциях окисления СО и СН <sub>4</sub> .	61

3.2. Влияние природы осадителя на свойства диоксида церия и его активность в реакции окисления СО.....	74
3.3. Выводы главы 3 .....	86
ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ce-Mn -O В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО И CH <sub>4</sub> .....	87
4.1. Бикомпонентная композиция CeO <sub>2</sub> -MnO <sub>x</sub> и ее каталитическая активность в реакциях окисления СО и CH <sub>4</sub> .....	87
4.2. Каталитическая активность высокодисперсных композиций PdO/Ce <sub>0,80</sub> Mn <sub>0,20</sub> O <sub>2-δ</sub> и PdO/ Ce <sub>0,80</sub> Mn <sub>0,15</sub> M <sub>0,05</sub> O <sub>2-δ</sub> , где М – Cu, Bi в реакции полного окисления метана .....	98
4.3. Выводы главы 4 .....	108
ГЛАВА 5. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ce-Sn-O И Ce- Sn - Zr- O В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО И CH <sub>4</sub> .....	109
5.1. Синтез и каталитическая активность композиций CeO <sub>2</sub> - SnO <sub>2</sub> в реакциях окисления СО и CH <sub>4</sub> .....	109
5.2. Синтез и каталитическая активность твердых растворов Ce <sub>0,90</sub> Sn <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub> и Ce <sub>0,80</sub> Sn <sub>0,10</sub> Zr <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub> в реакции окисления СО .....	119
5.3 Нанесенные катализаторы Ni/CeO <sub>2</sub> - SnO <sub>2</sub> , Ni/CeO <sub>2</sub> - SnO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> кислородной конверсии метана .....	128
5.4. Выводы главы 5 .....	133
ГЛАВА 6. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ce <sub>0,72</sub> Zr <sub>0,18</sub> M <sub>0,05</sub> Bi <sub>0,05</sub> O <sub>2-δ</sub> , ГДЕ М – Nd, Sm, Gd.....	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	141
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	143
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	144

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время одной из проблем, стоящих перед человечеством, является защита окружающей среды. По данным шестого доклада ООН «Глобальная экологическая перспектива» (ГЭП-6), основная направленность которой посвящена теме «Здоровая планета – здоровые люди», загрязнение воздуха является основным экологическим фактором глобального возникновения патологий различного генеза, в результате которого происходит от 6 до 7 миллионов случаев преждевременной смерти [1]. Также, согласно [1] в мире наблюдается рост выбросов парниковых газов, а основными антропогенными секторами, где происходят выбросы  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , летучих органических соединений (ЛОС) и других загрязнителей воздуха являются добыча, переработка и потребление ископаемых видов топлива (энергетика, металлургия, химическая и нефтехимическая промышленность, выбросы автотранспорта и прочее). Одним из путей решения этой проблемы является применение процессов экологического катализа, суть которого заключается в каталитической конверсии токсичных компонентов в менее вредные для окружающей среды компоненты. В связи с этим актуальной задачей является совершенствование существующих и поиск новых высокоэффективных каталитических композиций для процессов газоочистки. Наибольший практический интерес для применения в области экологического катализа представляют церийсодержащие системы [2]. Наличие легкого редокс-перехода  $Ce^{+3}/Ce^{+4}$ , высокая кислородонакопительная емкость (OCS) способствуют проявлению высокой активности в таких процессах, как окисление  $CO$  и  $C_xH_y$ , селективное окисление  $CO$  в токе водорода (PROX), окисление легколетучих органических соединений (ЛОС), дожиг сажи, получение водорода из этанола и прочих. Как правило, церийсодержащие материалы получают путем допирования диоксида церия ионами d- и f- элементов, что может приводить к образованию флюоритоподобных твердых растворов замещения, которые могут быть использованы не только как катализаторы, но и как носители активного компонента – наночастиц металлов Pt, Pd, Au, Ag. Несмотря на большое

количество проведенных исследований в области синтеза церийсодержащих композиций и изучения их свойств, по-прежнему, остаются открытыми вопросы о формировании каталитически активных флюоритоподобных твердых растворов, в состав которых входят 2 и более компонентов, что вызывает необходимость проведения дополнительных исследований в этой области. На основании анализа литературных данных для проведения исследований осуществлен выбор ионов-допантов:  $Mn^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ .

### **Степень разработанности проблемы.**

Исследованию синтеза, структуры и каталитических свойств церийсодержащих материалов посвящены работы большого количества отечественных и зарубежных ученых. Фундаментальный вклад в изучение и обобщение физико-химических свойств нанокристаллического диоксида церия внесли коллективы ученых ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, в частности Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Института катализа СО РАН (Иванова А.С., Ведягин А.А., Боронин А.И., Гуляев Р.В.), ТГУ, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова (Загайнов И.В.), МГУ им. М.В. Ломоносова и др.

Тематика диссертационного исследования относится к приоритетному направлению фундаментальных и поисковых научных исследований на 2021 - 2030 годы (п. 1.4.2. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов), утвержденному Распоряжением Правительства РФ от 31.12.2020 г. №3684-р, перечню важнейших наукоемких технологий (п. 23. Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками), утвержденного указом Президента РФ от 18.06.2024 г. №529.

**Цель работы** – разработка катализаторов на основе флюоритоподобных церийсодержащих твердых растворов для процессов экологического катализа, в частности реакций окисления CO и CH<sub>4</sub>.

Для достижения поставленной цели диссертационного исследования были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Изучение влияния химической предыстории диоксида церия на

дисперсность, текстурные характеристики, электронное состояние компонентов и каталитическую активность диоксида церия в реакциях окисления СО и СН<sub>4</sub>. Синтез катализатора PdO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> (предшественник – Pd(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), исследование электронного состояния компонентов, каталитической активности в реакции полного окисления СН<sub>4</sub>.

2. Синтез бикомпонентных твердых растворов Ce<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>. Уточнение области формирования твердых растворов Ce<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>: соотношение компонентов Ce:Mn, температура и продолжительность прокаливания. Синтез твердых растворов Ce<sub>0,80</sub>Mn<sub>0,15</sub>Me<sub>0,05</sub>O<sub>2-δ</sub>, где Me – Cu, Bi. Характеризация полученных соединений методами физико-химического анализа, определение каталитической активности в реакциях окисления СО и СН<sub>4</sub>. Исследование каталитических свойств PdO<sub>x</sub>/Ce<sub>0,80</sub>Mn<sub>0,20</sub>O<sub>2-δ</sub> и PdO<sub>x</sub>/Ce<sub>0,80</sub>Mn<sub>0,15</sub>Me<sub>0,05</sub>O<sub>2-δ</sub>, где Me – Cu, Bi в реакции полного окисления СН<sub>4</sub>.

3. Синтез твердых растворов Ce<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, характеризация полученных материалов, определение каталитической активности в реакциях окисления СО и СН<sub>4</sub>. Исследование возможности применения синтезированных композиций Ce<sub>0,90</sub>Sn<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0,80</sub>Sn<sub>0,10</sub>Zr<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub> в качестве носителя активного компонента – Ni для получения синтез-газа методом кислородной конверсии СН<sub>4</sub>.

4. Синтез многокомпонентных твердых растворов Ce<sub>0,72</sub>Zr<sub>0,18</sub>Bi<sub>0,05</sub>Me<sub>0,05</sub>O<sub>2-δ</sub>, где Me – Nd, Sm, Gd. Характеризация полученных соединений, определение каталитической активности в реакции окисления СО. Исследование корреляции «состав – свойство – каталитическая активность».

### **Научная новизна работы:**

1. Показано влияние предыстории получения диоксида церия, а именно – способа осаждения, природы осадителя (NH<sub>4</sub>OH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) на дисперсность, морфологию и текстурные характеристики, электронное состояние компонентов и каталитическую активность в реакции окисления СО и СН<sub>4</sub>. Наиболее высокая каталитическая активность характерна для диоксида церия, полученного с применением (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, что обусловлено совокупностью

факторов: наличием пластинчатой морфологии, развитой пористой структурой, а также высоким содержанием  $\text{Ce}^{+3}$  и слабосвязанных форм кислорода.

2. Установлено, что флюоритоподобные твердые растворы  $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  проявляют высокую каталитическую активность в реакции полного окисления метана благодаря синергетическому эффекту редокс-переходов  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ ,  $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$  и  $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{+2}$ .

3. Показано, что введение циркония в количестве 10 мол. % в состав бикомпонентного твердого раствора  $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$  сопровождается не только увеличением термической стабильности, но и повышением каталитической активности при использовании их в качестве носителя активного компонента – Ni для получения синтез-газа методом кислородной конверсии  $\text{CH}_4$ .

4. Показано наличие корреляции между каталитической активностью многокомпонентного флюоритоподобного твердого раствора  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , где Me – Nd, Sm и Gd и ионным радиусом редкоземельного допанта: каталитическая активность возрастает с уменьшением ионного радиуса в ряду Nd (0,99 Å) → Sm (0,97 Å) → Gd (0,94 Å). Наиболее активной композицией в реакции окисления CO является твердый раствор  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ .

### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Проведено уточнение области формирования бикомпонентных твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  в зависимости от содержания марганца (0-50 мол. %), температуры (400-800°C) и продолжительности прокаливания (2-8 ч).

2. Синтезированы высокоактивные каталитические системы  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  для реакции полного окисления  $\text{CH}_4$ , активность которых превосходит активность образца сравнения  $\text{PdO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

3. Предложен способ синтеза флюоритоподобных твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ , которые проявляют каталитическую активность в реакции окисления CO и  $\text{CH}_4$  (патент № 2688945).

Результаты данной работы представляют интерес для разработки катализаторов и их носителей в процессах очистки газовых смесей от CO, CH<sub>4</sub> и получения синтез-газа методом кислородной конверсии CH<sub>4</sub>.

**Объект исследования.** Высокодисперсные церийсодержащие твердые растворы и катализаторы на их основе.

**Предмет исследования.** Физико-химические и каталитические свойства синтезированных материалов в реакциях окисления CO и CH<sub>4</sub>.

**Финансовая поддержка.** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004 «Научные основы катализа системами на базе переходных металлов перспективных окислительно-восстановительных реакций селективного превращения углеводородов и кислородсодержащих органических субстратов»).

#### **Методология и методы исследования.**

Методологическая основа диссертации заключается в анализе современной научной литературы, а также использованием методов физико-химического анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), дифракция электронов (ДЭ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, газовая хроматография.

**Достоверность результатов** представленных результатов подтверждается использованием современного оборудования, применением комплекса современных методов физико-химического анализа, воспроизводимостью полученных данных в пределах точности измерений. Результаты исследований не противоречат современным научным представлениям и согласуются с литературными данными. Кроме того, основные результаты работы опубликованы в российских и зарубежных журналах и прошли апробацию на научных конференциях.



**Личный вклад автора** состоял в участии постановки цели и задач исследования, синтезе материалов, получении и интерпретации результатов экспериментов, подготовке материалов к публикации и апробации результатов исследований.

#### **Апробация результатов работы.**

Основные результаты диссертационной работы представлены на Всероссийских и Международных конференциях: «Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии» (2019, г. Москва), «Ломоносов» (2019, г. Москва), «Физикохимия» (2019, г. Москва), «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (2019, г. Иваново), «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения» (2019, г. Саратов), «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (2020, г. Чебоксары), «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (2020, г. Кемерово), «Инновационные материалы и технологии: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых» (2021, г. Минск), «Ломоносов» (2021, г. Москва), «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (2021, г. Иваново), «Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии» (2022, г. Москва).

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

1. Результаты исследования влияния предыстории диоксида церия, а именно – метода осаждения, природы осадителя ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) на морфологию, текстурные характеристики, электронное состояние компонентов и каталитическую активность в реакциях окисления  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Результаты исследования физико-химических и каталитических свойств  $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$  в реакции окисления  $\text{CH}_4$ .

2. Результаты изучения области формирования твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ , исследование физико-химических свойств и определение каталитической активности в реакциях окисления  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Результаты исследования физико-химических и каталитических свойств

$\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , где М – Cu, Bi в реакции полного окисления  $\text{CH}_4$ .

3. Результаты исследования физико-химических и каталитических свойств твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  в реакциях окисления CO и  $\text{CH}_4$ , влияния введения циркония в состав бикомпонентного твердого раствора  $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$  на свойства получаемого материала, а также возможности применения твердых растворов в качестве носителя активного компонента - Ni для получения синтез-газа методом кислородной конверсии метана.

4. Результаты исследования физико-химических свойств и каталитической активности многокомпонентных твердых растворов  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , где М – Nd, Sm, Gd в реакции окисления CO.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Физико-химические свойства диоксида церия

Церий – химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева с атомным номером 58, атомная масса 140,12, относится к лантаноидам. Церий обладает ярко выраженным сходством атомных и ионных радиусов с другими элементами данной группы, что обуславливает близость физико-химических свойств редкоземельных элементов [3]. Для церия характерно наличие степеней окисления +3 и +4 [4].

Диоксид церия – белый с желтоватым оттенком плотный кристаллический порошок [3]. Нерастворим в HCl и HNO<sub>3</sub>, однако, растворяется в горячей серной кислоте с образованием сульфата церия [5].

Согласно данным фазовой диаграммы системы Ce – O, представленной на рисунке 1.1, система Ce – O имеет в наличии ряд кристаллических фаз нестехиометрического состава [6].

Диоксид церия обладает структурой типа флюорита, пространственная группа Fm3m (рисунок 1.2). Координационное число атомов кислорода составляет 4, координационное число катионов церия по кислороду - 8. Кристаллическая решетка диоксида церия состоит из кубов CeO<sub>8</sub>. Постоянная решетки диоксида церия *a* составляет 0,5400-0,5436 нм [7-9]. При повышении температуры параметр кристаллической решетки *a* увеличивается, при этом происходит смещение атомов в решетке, наблюдается изменение плотности распределения ионов кислорода вдоль оси (111), что указывает на анизотропный характер ионной проводимости диоксида церия [6, 10].

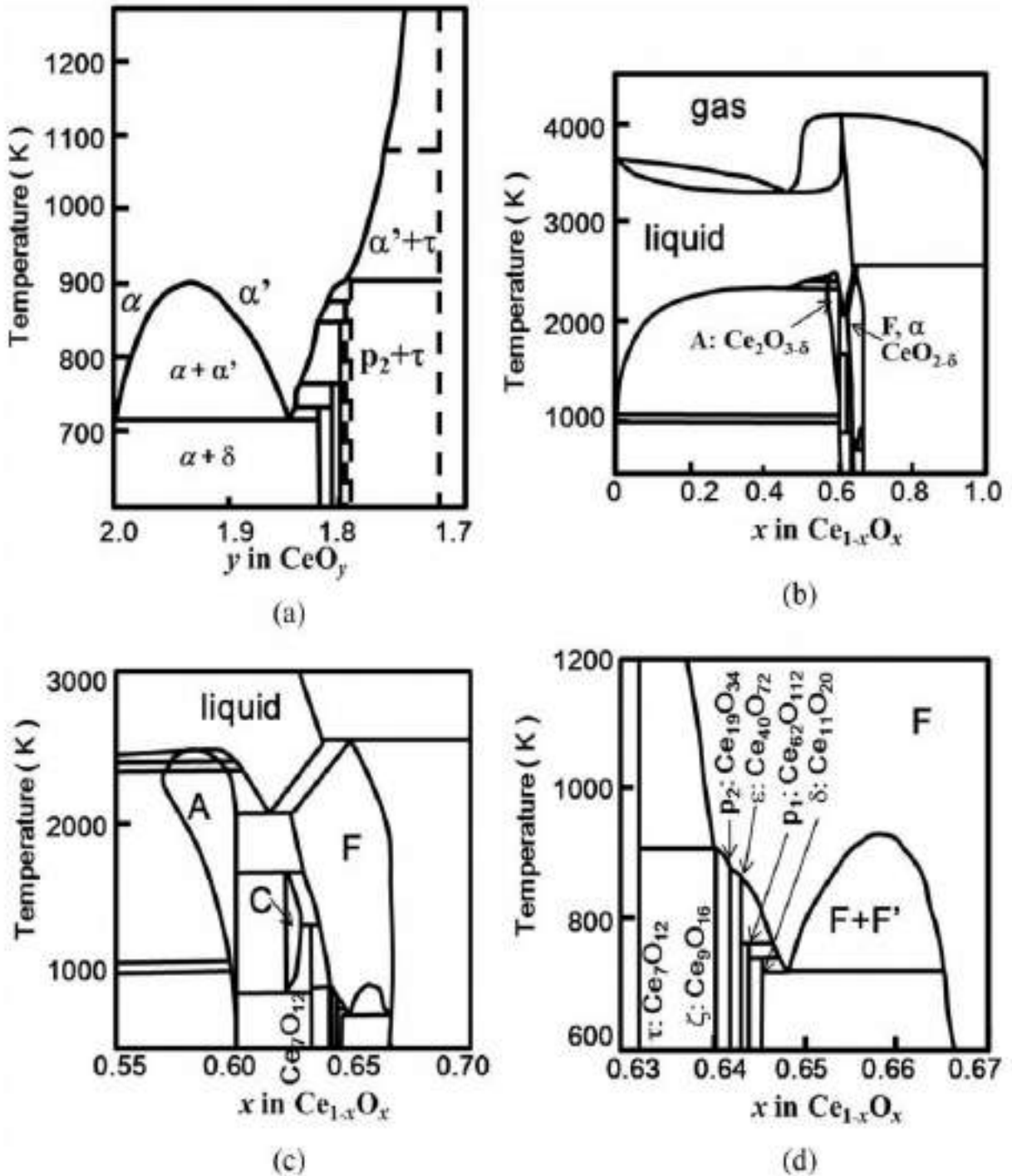


Рисунок 1.1 – Фазовые диаграммы системы Ce – O [6]:

(a) Фазовая диаграмма  $\text{CeO}_y$ ,  $1.7 \leq y \leq 2.0$ , диапазон температур  $630 \leq T \leq 1270$

К. (b) - (d) Расчетные фазовые диаграммы системы Ce – O. Молярная доля O равна  $x$  в  $\text{Ce}_{1-x}\text{O}_x$  (b)  $0,0 \leq x \leq 1,0$ ,  $500 \leq T \leq 4500$  К, (c)  $0,55 \leq x \leq 0,70$ ,  $500 \leq T \leq 3000$  К, (d)  $0,63 \leq x \leq 0,67$ ,  $600 \leq T \leq 1200$  К

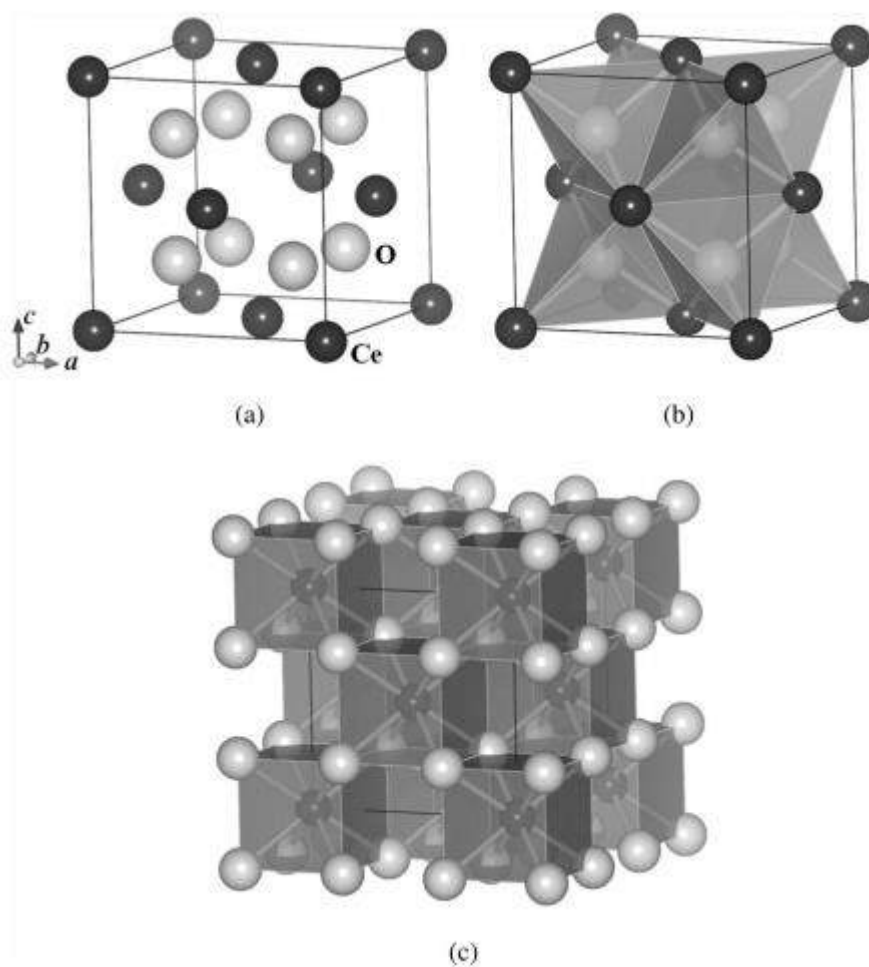


Рисунок 1.2 – Структура диоксида церия [6]:

- a- схематическое изображение кристаллической решетки  $\text{CeO}_2$ ,
- b - кристаллическая структура диоксида церия с тетраэдрами  $\text{OSe}_4$ ,
- c - кристаллическая структура церия с кубами  $\text{CeO}_8$

Для диоксида церия, также, как и для других материалов с флюоритоподобной кристаллической структурой, характерна устойчивость кристаллической решетки в условиях существенного изменения кислородной матрицы [6]. Вследствие этого, даже при удалении кислорода из элементарной ячейки происходит изменение только координационного числа катиона, без изменения структуры ячейки, хотя для сохранения электрической нейтральности суммарная степень окисления катионов должна была бы уменьшиться [6]. В структуре диоксида церия присутствует определенное количество ионов  $\text{Ce}^{+3}$  и кислородных вакансий [6].

Оксидные формы  $\text{CeO}_{2-x}$  легко реокисляются до  $\text{CeO}_2$  при воздействии окислительной среды [11]. Диоксид церия может обратимо накапливать и расходовать кислород в процессе редокс-перехода  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ , количественной характеристикой которого является *кислородо-накопительная способность* или *кислородонакопительная емкость* (*oxygen storage capacity (OSC)*) (рисунок 1.3) [12].

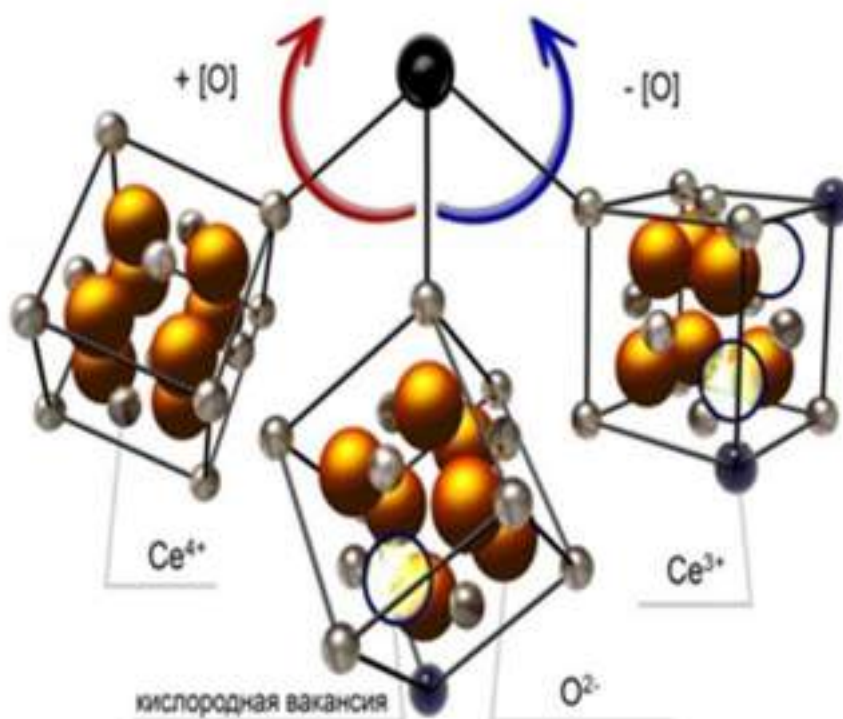


Рисунок 1.3 – Механизм колебательного процесса окисления-восстановления наночастицы диоксида церия [13]

Различают два вида *OSC* – *общую* и *динамическую*. *Общая OSC* — это суммарное количество переносимого кислорода на поверхности и в объеме частицы, что соответствует максимальной восстанавливаемости оксида. *Динамическая OSC* связана с величиной подвижности кислорода и ограничена количеством наиболее реакционноспособных частиц поверхностных атомов [12]. Каталитическая активность церийсодержащих материалов в реакциях окисления коррелирует с величиной *OSC* [12, 14], на которую в свою очередь

оказывают влияние такие факторы, как размер и морфология частиц диоксида церия, дефекты кристаллической структуры.

Один из способов увеличения кислородонакопительной емкости диоксида церия является проведение допирования диоксида церия ионами d- и f-элементов, с образованием флюоритоподобных твердых растворов. В монографии Иванова и др. [13] показано, что допирование кристаллической структуры диоксида церия редкоземельными металлами приводит к росту количества кислородных вакансий, что в свою очередь приводит к увеличению кислородонакопительной емкости OSC.

## **1.2. Твердые растворы замещения на основе кристаллической решетки диоксида церия**

Твердые растворы – фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решетке, могут быть упорядоченными, частично упорядоченными и неупорядоченными. Твердые растворы могут образовываться путем замещения или внедрения атомов примесей/допантов в кристаллическую решетку [15]. Как правило, диоксид церия, в основном, образует твердые растворы замещения [16]. Формирование твердых растворов в большинстве случаев ограничивается полуэмпирическим правилом Юм-Розери – твердые растворы замещения образуются элементами, которые имеют близкие ионные радиусы. Образование твердого раствора сопровождается значительным увеличением OSC материала. Также возможно изменение его эксплуатационных характеристик, механических свойств частиц, термической стабильности, окисдно-ионной проводимости, электронной проводимости и каталитических свойств [17, 18]. Важнейшим фактором при модифицировании диоксида церия является природа и количество вводимого допанта [19]. Так, введение трехвалентного катиона в кристаллическую решетку  $\text{CeO}_2$  повышает мобильность кислорода в большей степени, чем при введении двухвалентного катиона [19].

### 1.3. Твердые растворы Ce-Zr-O

Наиболее изученными твердыми растворами являются системы Ce-Zr-O [20, 21]. Допирование диоксида церия ионами  $Zr^{+4}$ , помимо увеличения OSC, повышает термическую стабильность материала, что является важным свойством для его практического применения в каталитических процессах [22, 23]. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено, что с ростом содержания Zr в твердом растворе  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  происходит увеличение содержания ионов  $Ce^{+3}$  и количества анионных вакансий [24, 25]. Переход ионов церия в кристаллической решетке из состояния  $Ce^{+4}$  (ионный радиус 0,88 Å по Белову-Бокию) в состояние  $Ce^{+3}$  (1,02 Å), обусловлен компенсацией сжатия решетки за счет замещения ионов церия ионами  $Zr^{+4}$  имеющий меньший ионный радиус (0,84 Å) [26]. Также при допировании кристаллической решетки диоксида церия ионами циркония происходит увеличение ионной проводимости структуры за счет захвата кислородных вакансий ионами легирующей примеси, блокирующего эффекта, изменяющего миграционные барьеры вокруг дефектов, и сжатия решетки вследствие допирования ионами  $Zr^{+4}$  [27, 28]. Флюоритоподобная кристаллическая структура сохраняется при содержании ионов циркония до 20 мол. % (рисунок 1.4) [29]. При дальнейшем увеличении содержания циркония наблюдается фазовый переход из кубической в тетрагональную структуру, и в конечном итоге в моноклинную [30, 31]. Согласно [32] при синтезе нанопорошков золь-гель методом в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-CeO_2$  при термообработке сначала происходит образование твердого раствора  $ZrO_2-CeO_2$ .



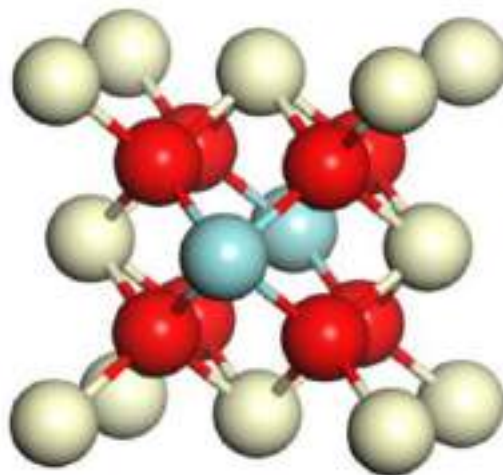


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение кристаллической решетки твердого раствора  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  [29]: ● - кислород, ● - цирконий, ● - церий

#### 1.4. Твердые растворы Ce-Mn-O

Одной из перспективных каталитических систем являются флюоритоподобные твердые растворы Ce-Mn-O [33, 34]. Допирование диоксида церия ионами Mn, благодаря наличию большого количества степеней окисления Mn и легким редокс-переходам, приводит к образованию дополнительных центров кислородных вакансий и увеличению каталитической активности в окислительных процессах [35, 36].

Авторами [37] проводится исследование влияния соотношения Ce:Mn от 1:0 до 0:1 на состав, структуру, дисперсность, морфологию и свойства получаемых систем. Так, каталитическая активность образцов, полученных термическим разложением в окислительной среде выше, чем в инертной, что обусловлено формированием твердого раствора с более высокой OSC.

В работе [38] твердый раствор  $Ce_{0.9}Mn_{0.1}O_2$  (M=Zn, Mn) синтезировали гидротермальным методом, соответствующее количество  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  или  $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  растворяли в дистиллированной воде. Затем к вышеуказанному раствору по каплям добавляли раствор NaOH и доводили значение pH до 12. Полученную суспензию постоянно перемешивали в течение 2 часов, а затем выдерживали в автоклаве при 200 °C в течение 24 часа.

По окончании гидротермальной реакции полученный продукт промывали дистиллированной водой и сушили при 80°C в течение 10 часов. Исследование активности синтезированных материалов в процессе гидрирования CO<sub>2</sub> показали, что положительный эффект допирования диоксида церия связан с образованием ионов Ce<sup>+3</sup> [39, 40].

Авторами [41] исследованы каталитические свойства твердого раствора состава Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (где x = 0,2 и 0,8) для восстановления NO<sub>x</sub> в присутствии хлорбензола. В данном случае твердый раствор Ce-Mn-O проявляет более высокую каталитическую активность по сравнению с чистым диоксидом церия благодаря балансу между окислительно-восстановительными свойствами и кислотностью поверхности [41].

Min Yang и др. [42] гидротермальным методом синтезировали наноматериалы на основе чистого диоксида церия и твердого раствора Ce<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> с различной морфологией: нановолокна (NF) и нанокубы (NC). Результаты исследований показали, что нановолокна или нанокубы CeO<sub>2</sub>, легированные марганцем, обладает более высокой активностью, по сравнению с CeO<sub>2</sub> благодаря наличию большего количества кислородных вакансий. Образец Ce-Mn-NF проявляет более высокую каталитическую активность в реакции каталитического окисления бензола, по сравнению с материалом Ce-Mn-NC (нанокубы), которые тесно связаны с плоскостями кристаллов. Ce-Mn-NF с открытыми плоскостями (110) и (100), тогда как Ce-Mn-NC только с открытой плоскостью (100). Согласно квантовохимическому расчету, проведенному согласно теории функционала плотности (density functional theory, DFT), энергия образования кислородной вакансии на плоскости (110) нановолокон Ce-Mn-NF значительно ниже, чем таковой на грани (100) (рисунок 1.5). Полученный результат позволяет объяснить более высокую адсорбцию молекул реагентов, что является причиной увеличения каталитической активности [42].

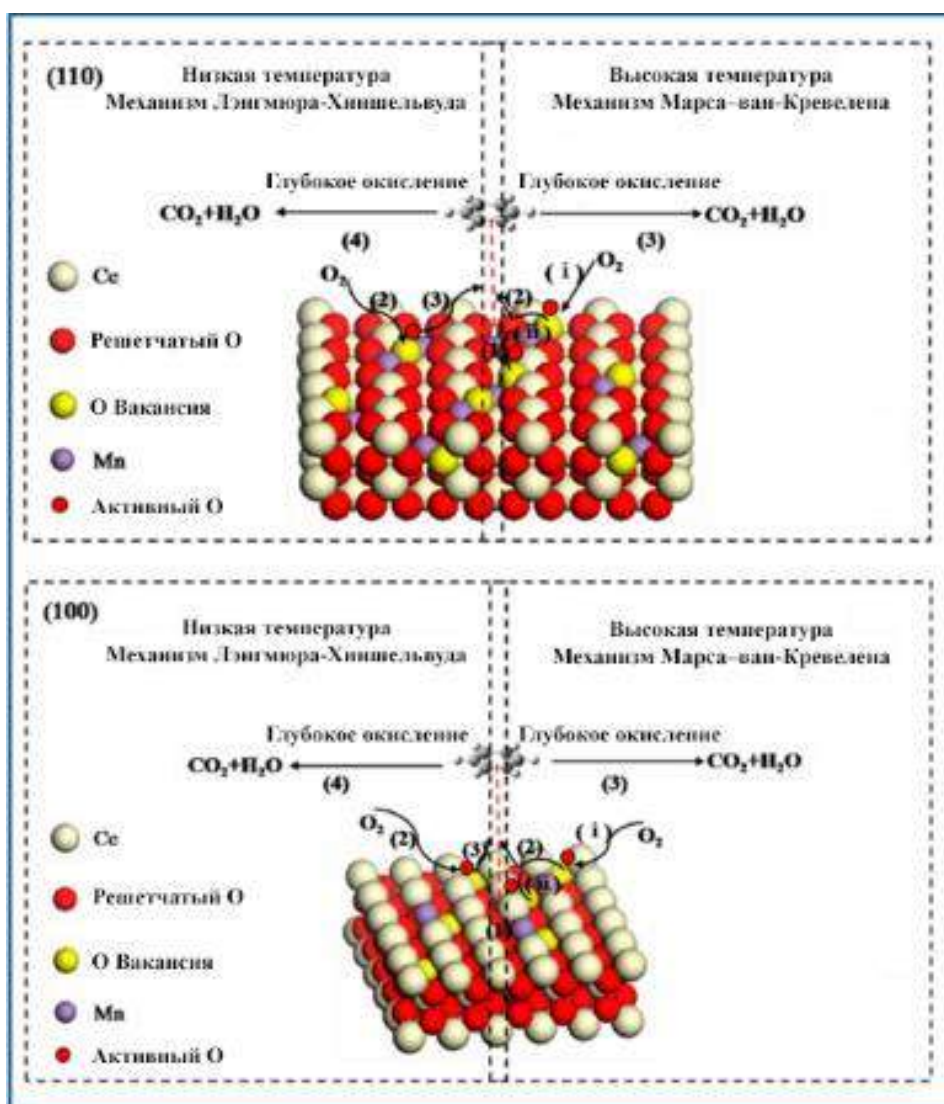


Рисунок 1.5 – Механизм окисления бензола на  $\text{CeO}_2$ , допированном ионами Mn, на различных кристаллографических плоскостях [42]

## 1.5. Твердые растворы Ce-Sn-O

Одним из методов повышения кислородонакопительной емкости диоксида церия является допирование материала ионами  $\text{Sn}^{4+}$  [43, 44]. Твердые растворы  $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  на основе кристаллической решетки диоксида церия проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления монооксида углерода и полного окисления метана [45, 46]. На примере допирования диоксида церия  $\text{Hf}^{4+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  - ионами металлов с меньшим радиусом, показано, что это приводит к уменьшению соотношения радиусов катионов и анионов в

кристаллической решетке диоксида церия [47, 48]. Относительные концентрации кислородных вакансий в твердых растворах составили 0,452  $\text{Ce}_{0.7}\text{Hf}_{0.3}\text{O}_2$  и 0,514  $\text{Ce}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$  для образцов, содержащих ионы  $\text{Hf}^{4+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  соответственно [49]. Из полученных результатов следует, что допирование ионами, имеющих меньший радиус (радиус  $\text{Sn}^{4+}$  (0,67 Å по Белову-Бокию) <  $\text{Hf}^{4+}$  (0,85 Å по Белову-Бокию)) способствует образованию кислородных вакансий. На рисунке 1.6 представлен механизм образования кислородных вакансий за счет допирования диоксида церия ионами  $\text{M}^{4+}$  [49].

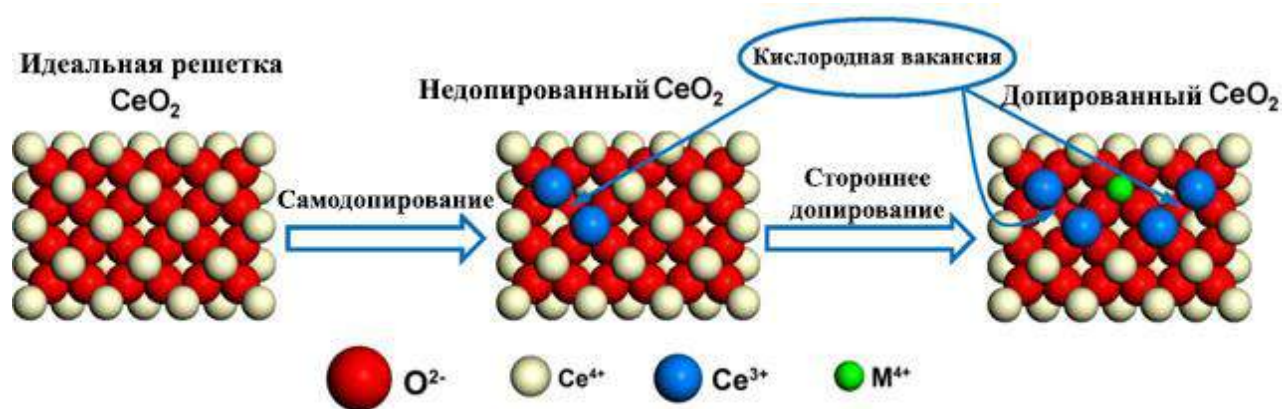


Рисунок 1.6 – Механизм увеличения количества кислородных вакансий за счет допирования кристаллической решетки диоксида церия [49]

В работе Zhijun Zhang и др. [50] исследовано влияние соотношения Sn/Ce в каталитических системах на основе твердых растворов Cu-Sn-Ce на активность в реакции окисления CO. Авторами были получены образцы твердых растворов Cu-Sn-Ce с вариацией соотношения Sn/Ce, количество добавляемого олова варьировали в следующих значениях – 0%, 1%, 2.5%, 5%, 7.5%. Показано, что твердый раствор с содержанием Sn = 5% проявляет наибольшую каталитическую активность, что, вероятно, обусловлено повышением концентрации кислородных вакансий.

В работе [51] методом осаждения синтезированы катализаторы Pd/CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> с соотношением Sn:Ce = 1:1, обладающие высокой низкотемпературной

каталитической активностью и термической стабильностью. Установлено, что проведение прокаливания Pd/CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> при температурах 800-1000°C способствует увеличению каталитической активности в реакции низкотемпературного окисления СО. В то время как, уменьшение температуры прокаливания образцов при температуре ниже 600°C приводит к образованию твердых растворов на основе структур флюорита и рутила. Причиной этого является образование твердых растворов Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> на поверхности наночастиц SnO<sub>2</sub> при температурах выше 600°C.

### **1.6. Твердые растворы состава Ce – Me – O, где Me – редкоземельные металлы (РЗМ)**

Благодаря близким ионным радиусам и физико-химическим свойствам церий в кристаллической решетке диоксида церия относительно легко замещается атомами элементов группы лантаноидов. В связи с чем в местах внедрения атомов редкоземельных элементов, у которых основная степень окисления +3, образуются дополнительные кислородные вакансии, что благоприятно влияет на каталитическую активность в окислительно-восстановительных процессах. Также из-за близкого сродства элементов синтез твердых растворов диоксида церия, допированных атомами редкоземельных элементов, возможно осуществить сравнительно простыми методами синтеза.

В работе [52] рассмотрен синтез нанокристаллических твердых растворов, содержащих редкоземельными элементами (РЗЭ) - Pr, Nd, Sm, Eu, Yb, в присутствии гексаметилтетрамина (ГМТА). Методом рентгеновской дифракции установлена линейная корреляция параметра кристаллической решетки синтезированных образцов от ионного радиуса допанта. Проведенные исследования методом электронной микроскопии показали, что при допировании диоксида церия происходит уменьшение размера частиц материала. В работе [53] показана перспективность применения гидротермально-микроволнового синтеза с использованием ГМТА для

получения твердых растворов  $Gd_xCe_{1-x}O_2$ . В данном случае продолжительность синтеза методом гомогенного гидролиза составляет от 10 до 100 часов, в то время как при использовании гидротермально-микроволнового метода в работе [53] составляет от 5 до 60 минут.

Для твердого раствора  $Ce_{0.55}Pr_{0.45}O_2$  характерна высокая устойчивость кристаллической структуры [54]. Так, при нагревании в вакууме или инертной среде выше температуры 300 °С происходит выделение кислорода при сохранении кристаллической структуры. Количество выделяемого кислорода пропорционально количеству изменений степени окисления ионов  $Pr^{+3}$ . При дальнейшем поглощении кислорода твердым раствором  $Ce_{0.55}Pr_{0.45}O_2$  также не наблюдается, что свидетельствует об устойчивости кристаллической решетки [54].

Оригинальным является метод фитосинтеза наночастиц диоксида церия и композитов состава  $Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_2$  и  $Ce_{0.50}Nd_{0.50}O_2$  с использованием экстракта листьев алое вера [55]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, материалы обладают флюоритоподобной кубической структурой. Частицы синтезированных образцов имеют сферическую форму. Также авторы отмечают, что допирование диоксида церия ионами  $Nd^{3+}$  приводит к смещению максимума поглощения света в сторону видимого диапазона и увеличению антибактериального эффекта, проявляемого материалом.

Одним из направлений применения материалов на основе диоксида церия является создание ионопроводящих твердых электролитов для твердооксидных топливных элементов. Авторами [56] установлено, что допирование диоксида церия ионами РЗЭ повышает ионную проводимость электролитов на основе церия, поскольку введение ионов РЗЭ способствует генерированию кислородных вакансий. При допировании диоксида церия РЗЭ на ионную проводимость помимо образования вакансий, компенсирующих заряд, влияет несколько факторов (ионный радиус допанта, концентрация допанта, образование новых фаз и прочее). Например, барьеры миграции ионов кислорода существенно различаются для различных допантов и зависят от их ионного

радиуса. В частности, допирование диоксида церия Gd, Dy, Er и Tb приводит к снижению миграционного барьера ионов кислорода и увеличивает ионную проводимость [56]. Повышение ионной проводимости приводит к росту скорости миграции ионов (ионов кислорода) в материале в том числе из объема к поверхности, что улучшает способность материала высвобождения и поглощения кислорода, что повышает каталитическую активность в окислительных процессах [56].

Для увеличения активности материала также синтезируют твердые растворы путем одновременного допирования диоксида церия ионами различных металлов, например,  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Zn}^{+2}$ . Так, формирование флюоритоподобных твердых растворов в гидротермальных условиях наблюдается при суммарной мольной доле допирующих элементов не более 0,14 [57]. Как показали исследования, проведенные методом РФЭС, допирование диоксида церия приводит к увеличению содержания ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Также выявлено, что при одновременном допировании  $\text{CeO}_2$  ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  увеличение каталитической активности значительно превышает аналогичный эффект при добавлении только одного из допирующих элементов [57].

### **1.7. Методы синтеза нанодисперсных церийсодержащих каталитически активных материалов**

В настоящее время разработано большое количество методов синтеза каталитически активных материалов на основе  $\text{CeO}_2$ , таких как соосаждение [58, 59], метод кристаллизации с затравкой [60, 61], золь-гель метод [62, 63], темплатный метод [64, 65], гидротермальный и сольвотермальный метод [66, 67], механохимический синтез [68, 69] и метод электропрядения [70, 71] (рисунок 1.7).

При рассмотрении методов синтеза нанодисперсных катализаторов на основе  $\text{CeO}_2$  в первую очередь необходимо учитывать законы и особенности



роста кристаллов  $\text{CeO}_2$  такие как, размер и морфология получаемых частиц, а также состояние поверхности материала.



Рисунок 1.7 – Методы синтеза нанодисперсных церийсодержащих композиций



## Метод соосаждения

На сегодняшний день метод соосаждения является наиболее простым способом получения твердых растворов [72, 73]. Существуют различные подходы и аспекты данного метода, разнообразное количество осадителей, модифицирующих добавок, растворителей, а также многообразие режимов осаждения [74, 75]. Наиболее распространенной группой осадителей являются щелочи и водный раствор аммиака [76]. В случае методов осаждения как процесса фазового перехода первого рода (кристаллизации из раствора), с учетом механизма процесса, влияет несколько факторов: природа исходного прекурсора, pH среды, природа растворителя, температура процесса, природа и концентрация осадителя, соотношение компонентов, присутствие в растворе примесей, наличие допантов для целевого материала, время старения осадка, температура прокаливания осадка. В случае получения твердых растворов на основе диоксида церия имеет место быть многофакторное влияние на структуру, свойства материала, а также технологических показателей процесса (время получения материала, энергозатраты и прочее).

В работах [77, 78] нанопорошки состава  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  получали методом соосаждения с применением в качестве осадителей гидроксида и карбоната аммония [77, 78]. Результаты исследования показали, что при использовании в качестве осадителя гидроксида аммония образуется твердый раствор  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  с более высокой степенью гомогенности с включением оксида алюминия. [77].

Для осуществления осаждения материалов на основе диоксида церия также применяют слабощелочные соединения, такие как мочевины, амины и гексаметилентетрамин (ГМТА), которые используют для медленного высвобождения OH- групп в процессе синтеза, благодаря чему происходит медленное осаждение гидроксидов металлов [73]. Данный способ снижает вероятность агломерации частиц за счет более низкой скорости осаждения.

В водных растворах мочевины является часто применяемым реагентом для предотвращения спонтанного, неконтролируемого зародышеобразования частиц. Однако, зачастую исследователи сталкиваются с неоднородностью материалов, получаемых данным методом. Проведение соосаждения обратным методом может частично решить проблему неоднородности получаемых материалов. Недостатком метода соосаждения также является получение ограниченного количества вариаций наноструктур.

Использование натрийсодержащих соединений в качестве осадителя имеет значительный недостаток из-за сложной процедуры промывки осадка от ионов  $\text{Na}^+$ , происходит загрязнение осадка ионами натрия, что вызывает повышение спекаемости образцов, что приводит к деградации их удельной поверхности [79]. Данный метод обладает следующими преимуществами: простота синтеза, недорогое аппаратное оформление, отсутствие дорогостоящих реагентов, а также универсальность. Теоретически, контролируя условия синтеза, включая типы прекурсоров металлов и осадителей, температуру реакции и типы растворителей, можно синтезировать практически все сложнооксидные композиции [80].

Нанодисперсные твердые растворы  $\text{CeNiO}_3$ ,  $\text{CeCaO}_3$  и  $\text{CeZrO}_4$  синтезированы методом соосаждения из водного раствора с добавкой цетилтриметиламмоний бромида ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ ) как поверхностно-активного вещества (ПАВ) [81]. К водному раствору солей металлов добавляли раствор  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ , затем добавляли раствор гидроксида аммония до достижения pH среды 10-11, что соответствует полному осаждению ионов металлов. Полученный осадок фильтровали и прокаливали. Синтезированные нанодисперсные твердые растворы  $\text{CeNiO}_3$ ,  $\text{CeCaO}_3$  и  $\text{CeZrO}_4$  имеют высокую адсорбционную способность по отношению к асфальтенам, рассматриваемым в данной работе, с различной химической структурой. Применение полученных образцов позволяет снизить температуру окисления асфальтенов на 95–180 °С, в зависимости от типа катализатора. Применение ПАВ, в частности  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ , за счет более равномерного процесса зародышеобразования по всему объему

раствора, приводит к формированию более однородных частиц меньшего размера, что увеличивает поверхность и адсорбционную емкость материала [81].

В работе [82] методом соосаждения с применением карбоната аммония в качестве осадителя получены наночастицы твердого раствора диоксида церия, допированного гадолинием. Согласно данным рентгенофазового анализа, происходит образование твердого раствора замещения  $Gd_xCe_{1-x}O_2$ , где  $x = 0,2$ . Размер частиц синтезированного материала составляет 20 нм.

Одним из способов контроля дисперсности и однородности получаемых частиц при использовании метода соосаждения является введение в растворы прекурсоров крупных органических макромолекул полимеров. Так, в работе [83] методом осаждения гидроксидов металлов в присутствии поливинилового спирта с последующим термолизом были получены наноструктуры на основе стержневидных частиц состава  $CeO_2-10\% Y_2O_3$ . Показано влияние концентрации структурообразующего полимера на характер морфологии формирующихся частиц. С помощью синхронного термического и рентгенофазового анализа установлено, что во время осаждения полимер предотвращает укрупнение частиц при термообработке за счет образования дополнительной фазы, также установлена зависимость дисперсности и морфологии продуктов от концентрации поливинилового спирта в реакционной системе.

Повышению однородности частиц твердых растворов, полученных методом соосаждения, способствует введение в систему осаждения молекул, способных образовывать с ионами церия и допирующими агентами хелатные комплексы. Так, введение хелатирующего агента - ионов  $SO_4^{2-}$  приводит к образованию промежуточных хелатных комплексов, благодаря чему происходит более равномерное зародышеобразование [84]. При этом наблюдается повышение однородности и термической стабильности образующихся частиц твердого раствора  $Zr_xCe_{1-x}O_2$ .

Влияние прекурсоров целевых компонентов один из важных факторов, влияющих на свойство конечного продукта. Так работа [85] посвящена исследованию влияния параметров на процесс получения  $CeO_2-ZrO_2$  оксидных

систем методом соосаждения. Авторами было выявлено, что наиболее важным параметром среди исследуемых является используемый предшественник церия. В работе были использованы  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  в качестве прекурсора церия и  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ , целевое содержание  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  составляло 75 масс. % и 25 масс. %, соответственно. Методом РФА было обнаружено, что согласно данным во всех образцах независимо от метода получения, были обнаружены характеристические пики, соответствующие флюоритоподобной кристаллической решетке оксида церия. Однако, по мнению авторов [85] твердый раствор замещения образовывался только в результате синтеза с использованием  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  в качестве прекурсора, так как в результате внедрения  $\text{Zr}^{4+}$  (0,84 Å) с меньшим ионным радиусом, чем  $\text{Ce}^{4+}$  (0,97 Å), в решетку  $\text{CeO}_2$  происходит уменьшение параметров кристаллической решетки (размер  $a$  в диапазоне  $5,346 \div 5,353$  Å ( $a = 5,411$  Å ( $\text{CeO}_2$ )) [85]), что в свою очередь наблюдается в незначительном сдвиге значение пиков характеристических углов.

Одним из факторов, влияющих на процесс получения  $\text{CeO}_2$  является рН среды, а также щелочность среды. В работе [86] авторы утверждают, что в условиях высокой щелочности происходит укрупнение частиц нанокристаллов  $\text{CeO}_2$  даже при низких температурах. Подавление зародышеобразования каждого компонента и поддержание контроля над скоростью роста  $\text{CeO}_2$  являются важными аспектами в создании гибридных материалов на основе  $\text{CeO}_2$  и других оксидов металлов [87]. Из-за большого различия в ионных радиусах между  $\text{Ce}^{3+}$  и другими ионами переходных металлов, формирование многокомпонентных наноструктур на основе  $\text{CeO}_2$  затруднено [86]. Установлено, что снижение щелочности среды и полярности растворителя является ключевым фактором замедления скорости роста кристаллов  $\text{CeO}_2$  и создания многокомпонентных материалов на основе  $\text{CeO}_2$  [86]. В работе [88] приведены результаты исследований влияния рН среды на размер частиц диоксида церия, в результате которых установлено, что увеличение рН в интервале 9-12 единиц способствует уменьшению размеров частиц. В работе [89] проведено исследование рН

осаждения на свойства сложнооксидной композиции  $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}(\text{LaPr})_{0.1}\text{O}_2$  полученной методом соосаждения. По результатам исследований, проведенных методом сканирующей электронной микроскопии, установлено, что при  $\text{pH} = 8$  наблюдается высокая степень агломерации частиц, что, по мнению авторов [89], обусловлено низкой стабильностью дисперсии. При  $\text{pH} = 10$  наблюдается наилучшая дисперсность субмикронных частиц сложного оксида, а при  $\text{pH} = 11$  наблюдается сильная агрегация за счет образования мицелл циркония. Также установлено, что  $\text{pH}$  осаждения оказывает существенное влияние на структуру и термическую стабильность  $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}(\text{LaPr})_{0.1}\text{O}_2$  [89]. Наиболее высокие показатели кислородонакопительной способности и термической стабильности наблюдаются у образца, полученного при  $\text{pH} = 10$  [89].

Также величина  $\text{pH}$  оказывает влияние на морфологию получаемых частиц. Так, синтез наностержней твердого раствора диоксида церия, допированного ионами различных редкоземельных элементов удалось осуществить только при значении  $\text{pH}$  выше 10 [90].

В работе [91] затронута проблема влияния постоянства значения  $\text{pH}$  при осаждении. В ходе работы авторами был сделан вывод, что постоянство значения  $\text{pH}$  влияет только на дисперсность и однородность распределения частиц по размерам. На свойства получаемого материала влияет природа и свойства среды синтеза. Синтез материалов в работе [91] был проведен в 3 разных средах: полностью водная, водно-спиртовая смесь (1 смесь - 25 % изопропилового спирта-75 % вода; 2 смесь - 75 % изопропилового спирта-25 % вода), методом микроскопии было установлено, что с ростом содержания изопропанола в системе средний размер частиц изменялся в диапазоне от 14 нм до 4,2 нм.

Другим важным фактором, влияющим на свойства и характеристики процесса получения диоксида церия и твердых растворов на его основе методом соосаждения с дальнейшим термолизом, является температура осаждения осадка. Так в работе [92] твердые растворы оксида церий-цирконий с массовым соотношением  $\text{Ce}:\text{Zr} = 1:1$  синтезированы методом осаждения при вариации температуры осаждения (10–80 °С). Авторы утверждают, что относительно

высокая температура осаждения (70 °С) способствует формированию крупных кристаллитов на начальной стадии осаждения, что приводит к росту диаметра пор и расширению распределения пор по размерам, для получаемого материал. Благодаря данному эффекту, по мнению авторов, происходит увеличение удельной площади поверхности, накопительной емкости по кислороду, получаемого твердого раствора.

Температура прокаливания также оказывает влияние на фазовый состав, степень закристаллизованности системы, а также на параметры кристаллической структуры, степени агрегированности системы и на ее дальнейшую термическую стабильность. Так в работе [93] установлено, что с повышением температуры (200–1000 °С) и времени прокаливания происходит рост кристалличности структуры и размера кристаллитов. Также авторы [93] констатируют, что при прокаливании во всем диапазоне температуры прокаливания кристаллическая структура представляет собой однородную гранецентрированную кубическую решетку (в случае обнаружения кристаллической структуры). В работе [94] было проведено исследование формирования твердого раствора состава  $\text{Ce}_{1-x}\text{Vb}_x\text{O}_{2-\delta}$  при вариации условий получения: содержания висмута и температуры прокаливания, получаемых осадков методом соосаждения. Было выявлено, что формирование твердого раствора со структурой флюорита происходит только при 20 и менее атм. %, выше данного значения в образцах методом РФА были обнаружены дополнительно фазы оксида висмута [94]. Также для образцов с содержанием висмута 20 атм. % и 15 атм. % при вариации температуры прокаливания от 600 до 1100 °С происходит укрупнение кристаллитов, а также при температуре прокаливания выше 1000 °С происходит дополнительно к флюоритоподобной кристаллической решетке образование моноклинной структуры  $\text{Vb}_2\text{O}_3$  [94].

Продолжительность «старения» осадка один из факторов, влияющих на свойства получаемых материалов. С одной стороны, во время «старения» осадка происходит эффект созревания Оствальда, то есть более мелкие частицы в дисперсной системе подвергаются растворению и снова кристаллизуются на

поверхности более крупных частиц, что приводит к увеличению среднего размера частиц. Помимо этого, протекает формирование более развитой структуры на поверхности крупных частиц. С другой стороны, в ходе «старения» возможно протекания процесса изоморфного замещения, что способствует образованию твердых растворов замещения.

### **Метод кристаллизации с затравкой**

Метод выращивания с использованием затравки часто включает два отдельных этапа: получение затравки и последующий процесс покрытия им  $\text{CeO}_2$ . Данный метод имеет некоторые существенные преимущества по сравнению с рассмотренным методом соосаждения:

1. возможность синтеза различных типов наноструктур, в том числе ядро-оболочка;
2. управление размером и морфологией частиц, что важно для оптимизации каталитических характеристик.

Однако повышение контроля синтеза структуры сопряжено с усложнением процесса. Кроме того, необходима некоторая модификация поверхности для завершения контролируемого синтеза желаемых структур [95]. В настоящее время этот подход используется для синтеза структур «ядро-оболочка» - особого типа наноструктур, состоящих из внутреннего ядра, покрытого внешней оболочкой другого материала или структуры. В нанотехнологии объекты, представляющие собой систему «ядро – поверхностная наноструктура» привлекают внимание своими свойствами и перспективами применения в различных областях науки и техники [96].

Сложность процесса выращивания структур типа «ядро-оболочка» заключается в завершении процесса покрытия и формировании плотной оболочки вокруг ядра. Считается, что непрерывное и медленное подведение групп  $\text{OH}^-$  является ключевым фактором в формировании плотных оболочек  $\text{CeO}_2$  [86]. В работе [97] синтезировали гибридные наноструктуры, состоящих из

оксидов переходных металлов в качестве ядра и  $\text{CeO}_2$  в качестве оболочки с применением в качестве осадителя и гексаметилентетрамина (ГМТА). По-видимому, благодаря тому, что молекулы ГМТА - слабое основание, способное к медленному выделению групп  $\text{OH}^-$ , а также они способствуют зарождению частиц на поверхности  $\text{CeO}_2$  за счет эффекта координации ГМТА с ионами церия и другими переходными металлами в ходе синтеза образуются структуры типа «ядро-оболочка» с регулируемой толщиной оболочки [97].

В противоположность быстрому добавлению раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  приводит к быстрому росту зародышеобразования тем самым подавляя рост кристаллов. При этом высокодисперсный  $\text{CeO}_2$  может осаждаться как на поверхности, так и внутри нанотрубок  $\text{TiO}_2$  вместо сплошного покрытия  $\text{CeO}_2$  [98]. При моментальном добавлении  $\text{NH}_4\text{OH}$  к смеси, содержащей нанотрубки  $\text{TiO}_2$  в качестве затравки и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  в качестве прекурсора Ce, происходит образование наночастиц диоксида церия на поверхности и внутри нанотрубок диоксида титана [98].

### Темплатный метод

Применение темплатного метода позволяет осуществлять синтез сложнооксидных композиций заданной дисперсности и морфологии [99]. Темплатный синтез состоит из следующих этапов:

1. синтез пористых или других типов шаблонов с заданными размерами и формой;
2. рост целевого материала в ограниченном пространстве темплата;
3. удаление темплата из материала.

Основное требование, предъявляемому к материалу темплата, - химическая инертность в условиях синтеза, а также легкое отделение после проведения процесса от целевого продукта. В качестве темплатов применяются целлюлоза, древесные опилки и прочие материалы.



В работе [64] проведен синтез твердого раствора  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  с применением в качестве матрицы древесных опилок. В процессе синтеза твердого раствора  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  с применением в качестве темплата – сосновых опилок происходит формирование хрупких пористых систем пластинчатой формы, обладающих высокой каталитической активностью в реакции окисления сажи [64]. Применение в качестве матрицы темплата целлюлозы приводит к формированию волокнистых наноструктур [100]. Целлюлоза является одним из наиболее популярных веществ для темплатного синтеза твердых растворов благодаря тому, что термическое разложение целлюлозы происходит при температурах формирования флюоритоподобных церийсодержащих твердых растворов. Применение целлюлозы приводит к образованию волокон  $CeO_2$  диаметром от 5 нм до 9 нм и длиной до 1 мм [100].

Авторами [65] получены мезопористые катализаторы состава  $Pt/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , обладающие высокой каталитической активностью в реакции окисления CO. При синтезе носителя  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  в качестве темплата применяли высокомолекулярное соединение - блочный сополимер полиэтиленоксида (PEO) и полистирола (PS), с последующим отжигом в атмосфере воздуха при температуре 600 °C (рисунок 1.8). В процессе синтеза происходит образование ячеистой мезопористой структуры частиц твердого раствора  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ . Синтезированный материал был использован в качестве носителя Pt, которую наносили методом пропитки раствором гексахлорплатиновой кислоты и последующим восстановлением боргидридом натрия до металлического состояния платины [65]. Полученный катализатор  $Pt/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  проявляет высокую каталитическую активность в реакции окисления CO при температуре 130 °C и сохраняет стабильную работу в течение 50 циклов работы [65].

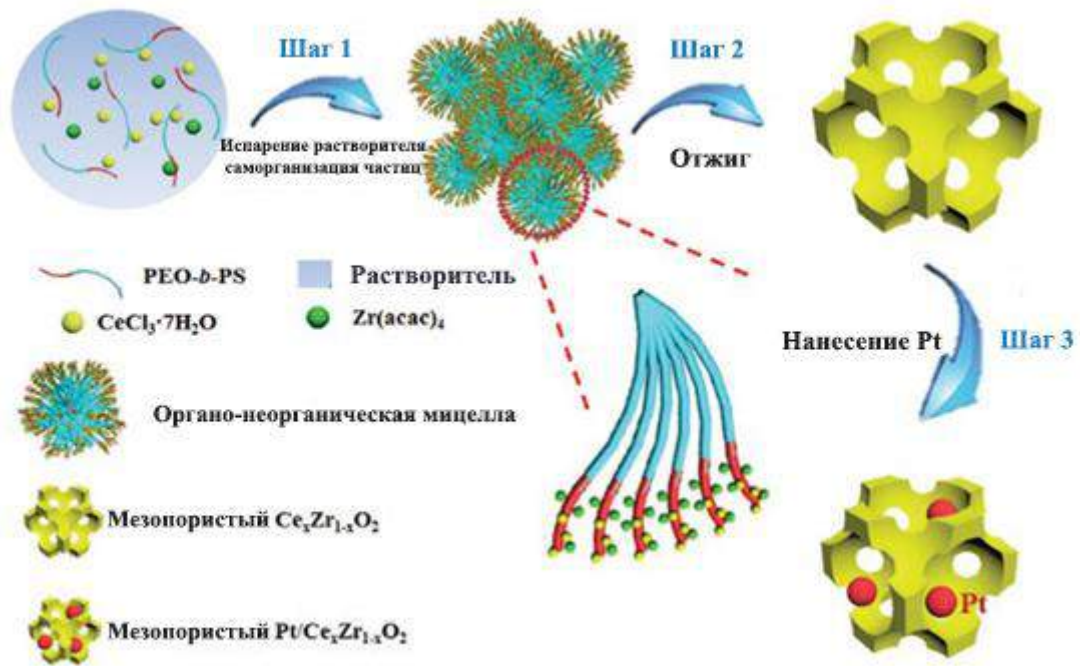


Рисунок 1.8 – Синтез катализатора Pt/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> темплатным методом с применением в качестве матрицы блочного сополимера полиэтиленоксида и полистирола [65]

Новым поколением темплатов являются металлорганические каркасы (metal organic frame work (MOF)), которые благодаря регулируемой пористой структуре могут применяться в качестве нанореакторов для синтеза материалов. Также, при наличии в MOF более одного вида ионов металлов возможно их использование в роли допантов для синтеза смешанных оксидов после проведения термической или гидротермальной обработки [101].

### Золь-гель метод

Золь-гель метод широко используется для синтеза наноразмерных материалов на основе диоксида церия [102]. Суть метода заключается в том, что растворимые соли металлов смешиваются с высокоактивными координационными соединениями, вступают в реакции гидролиза и конденсации с образованием золя, а затем переходят в гель с трехмерной

сетчатой структурой. Конечные продукты получают после проведения сушки и прокаливания [103]. Золь-гель метод является перспективным для синтеза сложных оксидов с высокой степенью гомогенности благодаря контролю скорости гидролиза [104 - 106]. Однако, когда скорости гидролиза между металлами сильно различаются, в этом случае происходит поочередное образование твердой фазы сначала одного предшественника, затем другого. Следовательно, необходимо проводить контроль скорости гидролиза каждого из компонентов.

В работе [63] синтезированы золь-гель методом твердые растворы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ , где  $x = 0,0; 0,01; 0,03$  и  $0,05$ , из растворов нитратов соответствующих металлов и желатина. Методом рентгеновской дифракции авторы установили, что синтезированные образцы имеют флюоритоподобную структуру. Согласно данным автоэмиссионной сканирующей микроскопии, частицы имеют сферическую форму, их размер составляет 15-30 нм [63].

Несомненным преимуществом золь-гель метода является то, что для импрегнирования катализаторов на основе золь оксида церия на поверхности различной природы возможно использовать метод пропитки поверхности непосредственно золями с последующим формированием геля (золь-гель технологии) и его термического разложения. Существенной проблемой данного метода является ограничение на устойчивость золь, золи активной фазы должны быть стабильными и устойчивыми. Гавриловой Н.Н. [62] разработаны устойчивые гидрозоль, частицы которых являются твердым раствором состава  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  в широком диапазоне состава твердых растворов со средним размером частиц около 8 нм. На основе разработанных золь получены нанесенные катализаторы  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoC}_2 / \text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , где твердый раствор  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  использовался в качестве носителя для частиц карбида молибдена [62]. Полученные материалы проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления СО и углекислотной конверсии метана [62]. Нанесение карбида молибдена на носитель  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  увеличивает стабильность в реакции углекислотной конверсии метана [62].

Перспективным методом синтеза сложнооксидных композиций является метод Пекини, суть которого заключается в создании гель-полимерной матрицы, содержащей прекурсоры металлов, с последующей деструкцией гель-полимера [107]. В работе [108] синтезированы образцы катализаторов  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ , демонстрирующие высокую каталитическую активность в процессе окисления  $\text{CO}$ . Показано, что наиболее высокой активностью обладают катализаторы  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , в то время как для образцов  $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  наблюдается снижение активности, что обусловлено увеличением прочности связи «металл – кислород» в медьсодержащих центрах [108].

Авторами [109] проведен синтез сложнооксидной композиции  $\text{CeO}_2(\text{ZrO}_2)\text{--Al}_2\text{O}_3$  с применением цитратных комплексов, в результате термической обработки которых получены флюоритоподобные твердые растворы  $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ , размер кристаллитов которых составляет менее 30 нм. Установлено, что добавка оксида алюминия способствует замедлению скорости роста частиц [109].

### **Гидротермальный синтез**

Гидротермальный синтез – получение кристаллических неорганических веществ, том числе перекристаллизация или выращивание монокристаллов в закрытой системе при высокой температуре и давлении [110]. Гидротермальные методы основаны на увеличении растворимости веществ при повышенных давлениях [111, 112]. Гидротермальный процесс можно рассматривать как гетерогенную реакцию, протекающую в закрытой системе в присутствии растворителей на водной основе при высоких давлении и температуре [113].

Существуют два способа проведения гидротермального синтеза [110]. Согласно первому, исходные вещества находятся в одном реакторе и при повышении температуры и давления растворяются, при этом происходит взаимодействие между ними с образованием новых компонентов [110]. Во

втором способе растворы исходных компонентов готовят в разных реакторах, затем их смешивают и помещают в третий реактор, в котором протекает непосредственно химическое превращение [110].

Для повышения эффективности гидротермального метода используют микроволновое излучение [114, 115]. Так, авторами [67] проведен синтез наночастиц диоксида церия гидротермальным методом с применением микроволнового излучения. В результате получены наностержни диоксида церия, размер которых составляет от 2 нм до 20 нм [67]. Преимуществами данного метода являются скорость проведения процесса [67].

В работе [116] рассмотрен гидротермальный синтез, характеристики и антибактериальная активность наночастиц диоксида церия, легированных ионами  $\text{Sm}^{+3}$ , содержание которых составляет 2 - 8 мол. % [116]. Образование твердого раствора подтверждено проведенным методом рентгенофазового анализа [116]. Исследования, проведенные методом СЭМ, показали наличие частиц различной морфологии. Также установлено образование анионных вакансий и активных форм кислорода (ROS), что позволяет их рассматривать в качестве катализаторов [116].

Гидротермальный метод позволяет осуществлять синтез частиц диоксида церия различной морфологии: нанотрубки [117], нанокубы [118] и наностержни [118]. Так, dos Santos и др. [117] провели исследование по влиянию условий гидротермального синтеза нанотрубок диоксида церия в щелочной среде на морфологию, структурные и оптические свойства. Показано, что внешний диаметр полученных нанотрубок и количество кислородных вакансий увеличивается с ростом концентрации NaOH, температуры и времени синтеза [117]. Установлено, что при концентрации щелочи выше 5 М и температуре синтеза 150 °С происходит формирование частиц призматической и кубической формы (рисунок 1.9) [117].

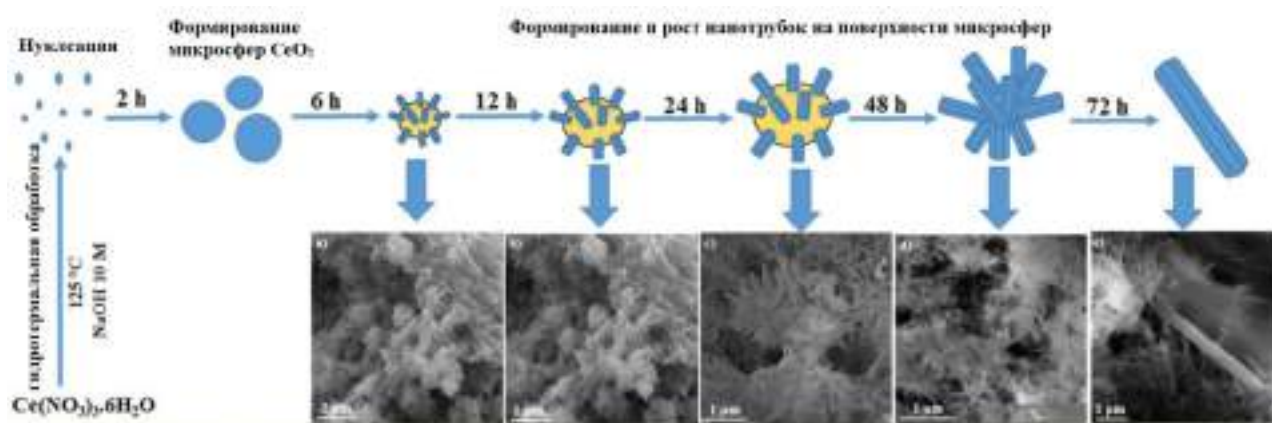


Рисунок 1.9 – Схема механизма образования нанотрубок диоксида церия в процессе гидротермального синтеза, при продолжительности синтеза: 6 (а), 12 (б), 24 (с), 48 (д) и 72 ч (е) [117]

На стадии нуклеации зародыши диоксида церия имеют тенденцию к формированию микрофер, на поверхности которых в процессе созревания Оствальда образуются нанотрубки [117]. Для уменьшения поверхностной энергии частицы, нанотрубки растут разнонаправлено на поверхности микрофер, центром образования которых являются более мелкие частицы диоксида церия [117]. В результате длительного созревания происходит агрегация и образование пучка, который в дальнейшем приводит к образованию единой нанотрубки диоксида церия [117].

Авторами [118] синтезированы наностержни и нанокубы диоксида церия гидротермальным методом при повышенном давлении (15 МПа), различном содержании щелочи и двух температурных режимах (100 и 180°C). На рисунке 1.10 представлены микрофотографии и электроннограммы образцов [118]. Установлено, что в процессе синтеза диоксида церия анизотропный рост происходит вдоль оси (211) по механизму Оствальда с образованием наностержней [118]. Повышение температуры синтеза приводит к формированию нанокубов диоксида церия, что, вероятно, обусловлено увеличением скорости движения ионов в растворе, приводящему к усилению миграции ионов и частиц вдоль определенной оси конгломерации и формированию нанокубов [118]. Полученный результат демонстрирует, что

варьирование условий гидротермального синтеза позволяет контролировать морфологию получаемых частиц [118].

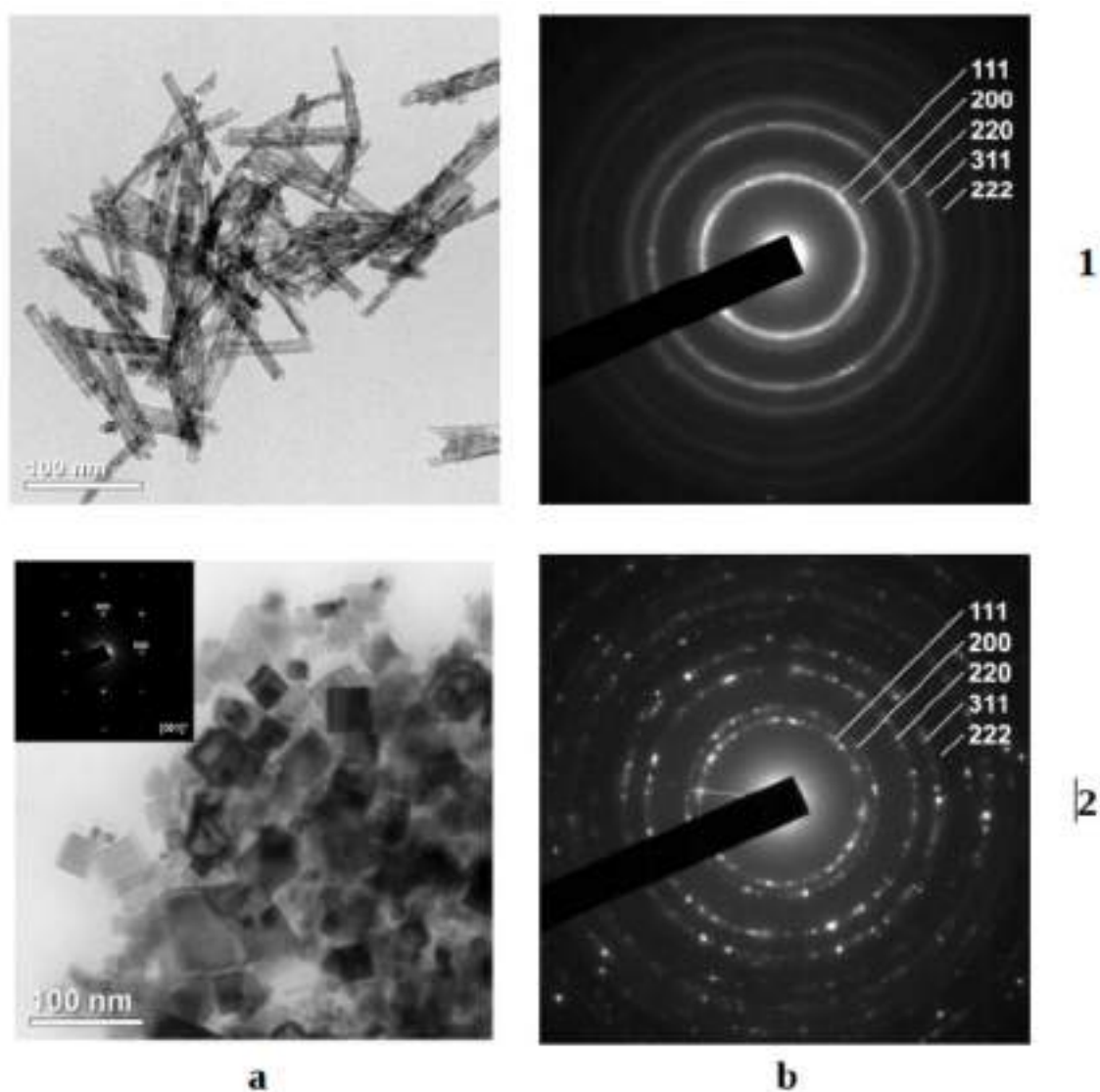


Рисунок 1.10 – Микрофотографии ПЭМ (а) и картины электронной дифракции (б) наностержней (1) и нанокубов (2) диоксида церия [118]

В результате обзора по методам получения можно сделать вывод о том, что существуют различные методы получения нанодисперсных материалов на основе диоксида церия. Однако, исходя из литературных данных и практического опыта, наиболее перспективным методом, из существующих на сегодняшний день, с технологической точки зрения является метод осаждения, в том числе соосаждения. Из представленных выше данных видно, что данному

методу посвящено значительное количество работ, что является косвенным подтверждением актуальности исследования в области получения материалов на основе диоксида церия методами осаждения. Несмотря на обширный спектр публикаций на данную тематику, существует ряд вопросов и спорных моментов в рассматриваемой области. В том числе для твердых растворов на основе диоксида церия не определены предельные значения концентраций допирующих элементов, а также влияние ряда факторов и условий соосаждения на свойства получаемых материалов, в том числе границы формирования твердых растворов. Помимо прочего, точно не определено влияние способа введения и природы осадителя на свойства получаемых материалов. Исходя из вышеперечисленного можно сделать вывод, что изучение связи между условиями осаждения и свойствами получаемых материалов, в том числе многокомпонентных твердых растворов на основе диоксида церия, остается актуальной задачей для получения высокоактивных каталитических систем на основе представленных материалов.

### **1.8. Применение диоксида церия и церийсодержащих композиций в каталитических процессах**

На сегодняшний день каталитическая активность церийсодержащих материалов активно исследуется в таких процессах, как окисление CO [119], углеводородов [120], очистка выбросов автомобильных и дизельных двигателей [121], окисление летучих органических соединений (ЛОС) [122], риформинг метана [123], окисление сажи [124], деструкция органических соединений [125], окисление биомассы и ее производных [126]. Также диоксид церия можно рассматривать в качестве носителя каталитически активных металлов – платины, палладия, родия и рутения, золота, серебра и прочих. Активность церийсодержащих катализаторов во многом определяется размером, морфологией нанесенных частиц, протекающим взаимодействием металл-носитель [127].



Для автомобилей с бензиновым двигателем и дизельными двигателями типичные выхлопные газы содержат три основных загрязняющих вещества CO, несгоревшие или частично сгоревшие углеводороды и NO<sub>x</sub>, в основном NO [121]. Это основные источники загрязнителей. Кроме них, в отработавших газах присутствуют также вода, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, сажа [128, 121, 129]. Для снижения выбросов выхлопных газов бензиновых двигателей используют трехкомпонентный катализатор (TWC) для окисления CO и углеводородов до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а также для восстановления NO<sub>x</sub> до N<sub>2</sub> одновременно. Для автомобилей с дизельным двигателем система контроля выбросов состоит из дизельных катализаторов окисления (DOC), сорбентов, обедненных NO<sub>x</sub> смесей (LNT), катализаторов для селективного каталитического восстановления NO<sub>x</sub> и дизельных сажевых фильтров (DPF). Катализаторы на основе CeO<sub>2</sub> успешно используются в качестве трехмаршрутных катализаторов, в основном благодаря свойству CeO<sub>2</sub> «накапливать» кислород, что обусловлено нестационарным режимом работы двигателя, связанным с изменением соотношения воздух/топливо.

Введение диоксида церия в состав катализатора способствует увеличению его активности. Введение в состав катализатора CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 7 масс. % CeO<sub>2</sub> приводит к снижению температуры 50 %-ной конверсии монооксида углерода на 70 °C [130].

Кислородные вакансии диоксида церия благодаря поверхностным основным центрам Льюиса могут принимать участие в транспортировке электронов по поверхности материалов, что способствует увеличению активности материала в редокс-процессах [131]. Несмотря на низкую активность диоксида церия в процессах гидрирования нитросоединений, при использовании CeO<sub>2</sub> в качестве носителя для частиц серебра происходит увеличение активности каталитической реакции за счет образования межфазной границы Ag/CeO<sub>2</sub>. При этом активность катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub> в процессе восстановления 4-нитрофенола возрастает по мере увеличения содержания серебра [131].

Катализаторы на основе  $\text{CeO}_2$  проявляют активность в реакции окисления сажи благодаря наличию активных форм поверхностного кислорода и легкому редокс-переходу  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ . На рисунке 1.11 представлена схема медленного и быстрого окисления сажи на церийсодержащих катализаторах [124].

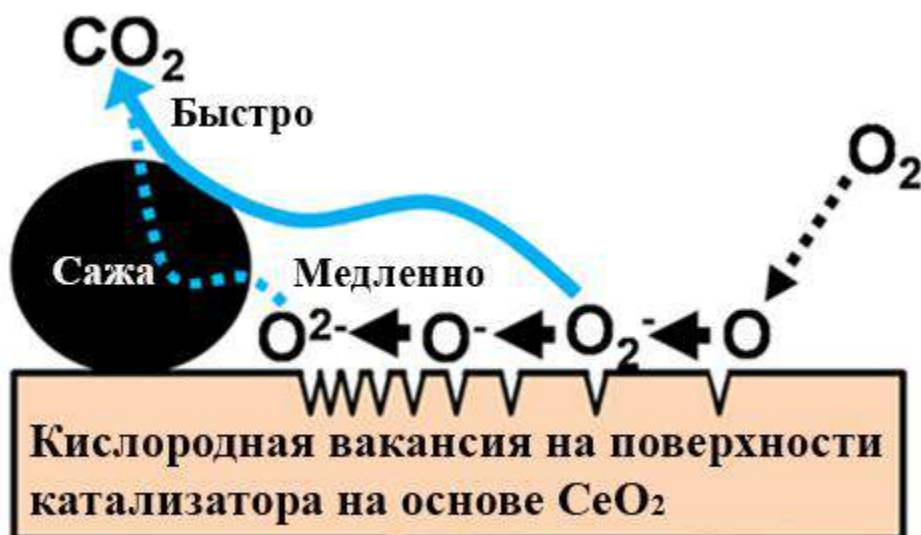


Рисунок 1.11 – Схема окисления сажи кислородом на поверхности катализатора на основе оксида церия [124]

Окисление сажи протекает благодаря миграции поверхностного кислорода к частицам сажи, при этом протекают изменения  $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- \rightarrow 2\text{O}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$  [124, 132]. При этом избыток кислородных вакансий способствует образованию хемосорбированного кислорода на поверхности  $\text{CeO}_2$ , а не высокоактивных частиц  $\text{O}_x^-$ , что препятствует окислению сажи при низкой концентрации  $\text{O}_2$ . Сделанное предположение противоречит представлению о том, что большее количество кислородных вакансий приводит к повышению активности окисления сажи [132].

## Каталитическое окисление СО на церийсодержащих композициях

Каталитическое окисление монооксида углерода имеет важное практическое значение и широко используется для очистки выхлопных газов автомобилей и промышленности, селективного окисления СО в токе водорода, сенсорных датчиках СО [133, 134]. Также реакция окисления монооксида углерода является модельной реакцией для тестирования катализаторов [135 - 140].

Ключевую роль играют окислительно-восстановительные свойства церийсодержащих систем, обусловленные наличием кислородных вакансий и высокой мобильностью кислорода в кристаллической решетке [141-143]. Помимо традиционных катализаторов на основе благородных металлов, недавние исследования показали, что недорогие альтернативы на основе оксидов неблагородных металлов, таких как Mn, Fe, Co, Ni, Cu и даже лантаноидов, демонстрируют высокую каталитическую активность в процессе окисления СО [144]. Твердые растворы переходных металлов на основе диоксида церия широко используются для окисления СО, в основном из-за их уникальных окислительно-восстановительных свойств и взаимодействия металл-носитель [141, 145]. Характеристики как активной фазы, так и носителя - диоксида церия (например, размер и форма частиц) могут оказывать существенное влияние на каталитическую активность [146, 147]. Одним из свойств, определяющих активность церийсодержащих твердых растворов, является накопительная способность по кислороду [148, 149]. Если кислород в газовой фазе отсутствует, то скорость окисления СО зависит от концентрации поверхностного кислорода на  $\text{CeO}_2$ , а затем от содержания объемного кислорода в материале [150]. Высокое значение OSC играет важную роль в окислении СО при низких температурах. В работе [150] отмечено, что катализаторы с более высокой OSC обладают повышенной активностью в процессе окисления СО.

Установление взаимосвязи «состав-структура-свойство» имеет решающее значение для прогнозирования и синтеза высокоактивных композиций на основе

диоксида церия [151, 152]. Другими словами, чрезвычайно важно выявить надежные корреляции между ключевыми физико-химическими параметрами  $\text{Me}/\text{CeO}_2$  и каталитической активностью в реакции окисления  $\text{CO}$  [153, 154]. Добавление оксидов церия, меди, лантана в состав носителя палладиевого катализатора позволяет снизить содержание палладия при сохранении высокой каталитической активности [155].

В работе [58] катализаторы окисления  $\text{CO}$  на основе диоксида церия, оксида празеодима и твердых растворов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$  синтезированы методом соосаждения с дальнейшей пропиткой нитратом меди для получения высокодисперсного оксида меди на поверхности катализаторов [58]. Наибольшей активностью обладают образцы состава 5%  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , в то время как применение допированного празеодимом диоксида церия приводит к снижению активности, что вероятно обусловлено увеличением прочности связи кислорода с активными медьсодержащими центрами [58]. Установлено, что лимитирующая стадия реакции окисления  $\text{CO}$  в данных системах протекает на катионах  $\text{Cu}^+$ , и соответственно, снижает скорость процесса за счет уменьшения количества центров с катионами  $\text{Cu}^+$  [58].

На многих предприятиях по нефтепереработки используют смешанные оксиды различных элементов церия, меди, алюминия, магния, цинка в качестве добавок к каталитическим системам в процессах крекинга и гидрокрекинга для очистки от монооксида углерода в газах регенерации катализаторов [156]. Показано, что по активности в реакции окисления  $\text{CO}$  катализаторы  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  сопоставимы с платиносодержащими катализаторами [156].

Добавление диоксида церия и циркония в состав носителей катализаторов на основе оксида алюминия приводит к повышению каталитической активности в процессе окисления  $\text{CO}$  [157].

Авторами [158] проводят сравнение каталитической активности  $\text{CeO}_2$  и твердых растворов состава  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ . В работе указано, что при введении в твердый раствор  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  ионов  $\text{Pr}^{+3}$  происходит рост

каталитической активности материала, что связано с повышением мобильности кислорода в кристаллической решетке и увеличением ее дефектности [158].

Авторами [159] установлено, что в процессе паровой каталитической конверсии CO на Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2-x</sub> ключевую роль играет граница между нанесенными частицами платины и носителем. Для синтезированных образцов энергия активации находится в районе 86 кДж/моль, независимо от количества нанесенной платины [159].

Одним из направлений создания каталитических систем на основе оксида церия является нанесение каталитических систем на материалы с развитой поверхностью и подходящими механическими характеристиками [160, 161]. Так, в работе [162] различные каталитические композиции, в том числе на основе оксида церия, были нанесены на керамические высокопористые ячеистые материалы. Показано, что полученные катализаторы обладают высокой активностью в процессе детоксикации CO и NO [162].

### **Конверсия органических веществ на церийсодержащих катализаторах**

Получение синтез-газа путем конверсии метана занимает ключевую роль в химической промышленности. Основной проблемой данных процессов является зауглероживание поверхности катализатора, то есть отложение углерода, что представляет собой серьезную проблему для каталитических процессов [163 - 165]. Носители на основе твердых растворов CeO<sub>2</sub> обладают относительно высокой стойкостью к зауглероживанию, в основном благодаря высокой подвижности кислорода, которое является следствием высокой OSC [166 - 170].

Катализаторы Ni/CeO<sub>2</sub> проявляют высокую активность в процессе риформинга метана, однако в зависимости от метода синтеза образцы демонстрируют различную стойкость к зауглероживанию поверхности [164, 171]. Так, сравнительный анализ образцов Ni/CeO<sub>2</sub>, полученных методом пропитки диоксида церия прекурсором никеля, и катализаторов, синтезированных методом сложноэфирных полимерных предшественников,

показал преимущество второго способа, что обусловлено стабилизацией высокодисперсных частиц никеля, обеспечивающих устойчивость системы к образованию углеродистых отложений. Катализатор Ni/CeO<sub>2</sub> продемонстрировал высокую активность и стабильную работу в реакции конверсии метана при 800°C в течение 50 ч [172]. При этом зауглероживания поверхности не наблюдалось во время проведения экспериментов.

Материалы на основе Ni/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> с различными допантами, такими как Mg, Ca, La, проявляют высокую каталитическую активность и стабильность работы в реакции конверсии метана [173]. Наиболее высокой активностью обладает La-содержащий катализатор вследствие образования на его поверхности высокодисперсных частиц никеля и протекающего сильного взаимодействия «металл-носитель» [173]. Введение рутения в качестве активного материала с носителем, содержащим лантан, приводит к получению высокоактивного катализатора, обеспечивающего не только высокую степень конверсии, но и хорошую стабильность в течение 30 часов работы при конверсии выше 95% [173]. Важную роль в процессе дезактивации катализатора, спекания активных частиц металла играет роль не только морфология частиц самого металла и его дисперсность, но и фазовый состав и свойства носителя [174, 175].

Так, в работе [176] проведены исследования катализаторов, состоящих из носителя - диоксида церия или твердого раствора Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> и активного компонента - металлического никеля. Стоит отметить, что температура восстановления водородом частиц оксида никеля до металлического состояния в образцах отличаются, так по данным in-situ рентгенофазового анализа для образца состава Ni/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> данный параметр немного выше (280 °C), чем у образца Ni/CeO<sub>2</sub> (260 °C). Для образцов Ni/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> в процессе сухого риформинга метана при 700 °C не наблюдалось значительного увеличения размера кристаллитов (увеличение порядка 14 нм), в отличие от образцов Ni/CeO<sub>2</sub> где увеличение размера кристаллитов составило 44 нм [176]. При высоких температурах (выше 500 °C) процесса для образца Ni/CeO<sub>2</sub> наблюдается появление дополнительных дифракционных пиков (рисунок 1.12), что связано с

формированием твердого раствора  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-y}$ , образующегося в результате диффузии атомов металлических частиц никеля в кристаллическую решетку носителя при высоких температурах [176]. В то время, как для катализаторов  $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  характерно подавление диффузии никеля, что подтверждено данными рентгенофазового анализа. По-видимому, внедрение ионов  $\text{Zr}^{+4}$  в кристаллическую решетку диоксида церия может ингибировать или уменьшать диффузию Ni в объем носителя, что позволяет поддерживать активную металлическую фазу Ni на поверхности [176]. Установлено, что катализатор на основе твердого раствора  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , проявляет более высокую активность, селективность, имеет повышенные эксплуатационные характеристики по сравнению с катализатором на чистом диоксиде церия [176]. Методами XAFS и AP-XPS было установлено, что в процессе риформинга концентрация  $\text{Ce}^{3+}$  на поверхности катализатора была выше у образца  $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ . Авторы делают вывод, что совокупность факторов, представленных выше приводит к повышению каталитической активности материала в результате допирования диоксида церия ионами циркония [176].

Совместное допирование ионами  $\text{Zr}^{+4}$  и  $\text{Nd}^{+3}$  приводит к повышению активности оксида церия при конверсии метана за счет более высокой дисперсности Ni и увеличения стабильности основных центров [177]. Также было показано, что добавление Nd помогает уменьшить зауглероживание поверхности за счет увеличения подвижности поверхностного кислорода в диоксиде церия и церия-циркония и, соответственно, скорости окисления углеродистых отложений [177].

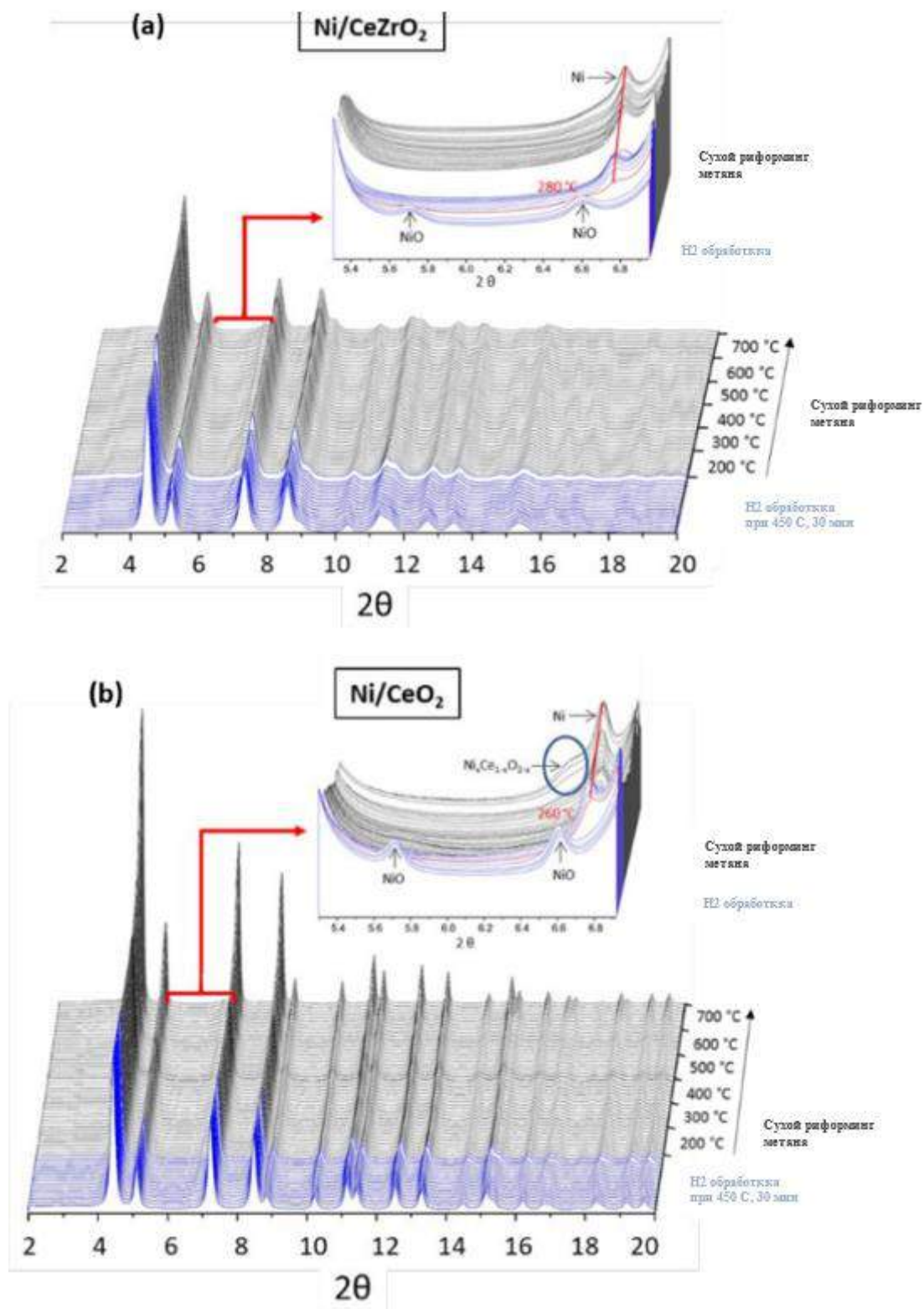


Рисунок 1.12 – Рентгенодифракционные профили in-situ образцов Ni/CeZrO<sub>2</sub>(a) и Ni/CeO<sub>2</sub>(b) в условиях реакции углекислотной конверсии метана [176]



### 1.9. Выводы из литературного обзора

На основании литературных данных видно, что применение материалов на основе диоксида церия в экологическом катализе весьма перспективно, а создание на основе данных материалов катализаторов  $Me/CeO_2$ , где  $Me - Pt, Pd, Au, Ag, Ni, Cu, Fe$  и другие, открывает широкие возможности получения высокоактивных материалов в процессах экологического катализа. Существует большое разнообразие методов получения материалов на основе диоксида церия, однако с точки зрения химической технологии наиболее перспективным является метод осаждения с последующим термолизом, за счет простоты реализации, экономической целесообразности, а также широким набором управляющих параметров, позволяющих синтезировать порошки диоксида церия с различными характеристиками. Допирование порошков диоксида церия ионами металлов приводит к изменению их эксплуатационных и каталитических свойств, а создание многокомпонентных флюоритоподобных твердых растворов на основе диоксида церия открывает пути модификации катализаторов на основе данных материалов. Однако, при синтезе церийсодержащих твердых растворов возникает ряд затруднений, которые обусловлены необходимостью получения монофазного продукта, формирование которого зависит от таких факторов, как размер ионного радиуса допанта, соотношение компонентов, условий синтеза и температурного режима прокаливания. Несмотря на большое количество проведенных исследований, по-прежнему остаются открытыми вопросы о формировании твердых растворов в системах  $Mn-Ce-O$  и  $Ce-Sn-O$ , что вызывает необходимость проведения дополнительных исследований в этой области.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Материалы и реактивы

Для синтеза нанодисперсных твердых растворов использованы следующие химические реактивы:

- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
- Спирт этиловый технический ( $C_2H_5OH$ ) по ГОСТ Р 55878-2013;
- Кислота азотная ( $HNO_3$ ) о.с.ч. 18-4 по ГОСТ 11125 – 84;
- Нитрат меди (II) 3-водный ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) ч.д.а. ТУ 2622-003-62931140-2015;
- Нитрат гадолиния (III) 6-водный ( $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) х.ч. ТУ 6-09-4676-83;
- Нитрат самария (III) 6-водный ( $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) х.ч. ТУ 6-09-4676-83;
- Нитрат неодима (III) 6-водный ( $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) ч.д.а. ТУ 6-09-4676-83;
- Спирт изопропиловый чистый ( $C_3H_8O$ ) ТУ 2632-181-44493179-2014 с изм.1;
- Марганец (II) уксуснокислый 4-водный ( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ) ч.д.а. по ГОСТ 16538-79;
- Нитрат церия (III) 6-водный ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) ч.д.а. по ТУ 6-09-4081-75;
- Хлорид олова (II) 2-водный ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) ч.д.а. по ТУ 6-09-5393-88;
- Оксихлорид циркония ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) ч.д.а. по ТУ 6-09-3677-74;
- Нитрат висмута (III) ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ) ч.д.а. по ГОСТ 4110-75;
- Гидроксид аммония ( $NH_4OH$ ) ч.д.а. по ГОСТ 3760-79;
- Аммоний углекислый ( $(NH_4)_2CO_3$ ) ч.д.а. по ГОСТ 3770-75;
- Кислота щавелевая ( $HOOC-COOH$ ) ч.д.а. по ГОСТ 22180-76;
- Калия гидроксид (KOH) ч.д.а. по ГОСТ 24363-80;
- Никель (II) азотнокислый 6-водный ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) ч.д.а. по ГОСТ 4055-78;
- Ацетилацетонат палладия ( $Pd(C_5H_7O_2)_2$ ) ч., CAS № 14024-61-4.

## 2.2. Синтез нанодисперсного диоксида церия и церийсодержащих твердых растворов

### Методика получения диоксида церия прямым осаждением

Нанодисперсный диоксид церия получали методом прямого осаждения с последующим прокаливанием в атмосфере воздуха. Для приготовления исходных растворов использовали  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В качестве растворителя была использована вода дистиллированная. Для предотвращения гидролиза раствор исходной соли доводили до  $\text{pH} = 1$  при помощи азотной кислоты. Концентрация исходной соли в растворе составляла 0,25 моль/л. В качестве осадителя использовали водные растворы аммиака (2 моль/л), карбоната аммония (2 моль/л) или щавелевой кислоты (1 моль/л), гидроксида калия (0,5 моль/л).

Из исходного 0,25 М раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  проводили осаждение гидроксида церия водными растворами осадителей с соответствующими концентрациями, указанными выше. При перемешивании на магнитной мешалке к исходному раствору соли  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  добавляли раствор осадителя, при контроле  $\text{pH}$  с помощью  $\text{pH}$ -метра. Процесс добавления раствора осадителя вели до  $\text{pH}$  смеси равному 10-11 для гидроксидного осаждения, до  $\text{pH} = 6-7$  в случае карбонатного осаждения,  $\text{pH} = 3-4$  для щавелевой кислоты. Полученный аморфный осадок выдерживали 1 ч под маточным раствором, с целью старения. Образовавшийся осадок отфильтровывали на бумажном фильтре и промывали водно-спиртовой смесью ( $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 9:1$  об.). Осадок сушили при температуре 80 °С в течение 10 часов на воздухе, прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 550 °С в течение 2 часов.

### Методика получения диоксида церия обратным осаждением

Нанодисперсный диоксид церия получали методом обратного осаждения с последующим прокаливанием в атмосфере воздуха. Для приготовления исходных растворов использовали  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В качестве растворителя была использована вода дистиллированная. Для предотвращения гидролиза раствор исходной соли доводили до  $\text{pH} = 1$  при помощи азотной кислоты. Концентрацию исходной соли составляла 0,25 М. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака (2 моль/л).

Из исходного 0,25 М раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  проводили осаждение гидроксида церия 2 М водным раствором аммиака. При перемешивании на магнитной мешалке к раствору гидроксида аммония добавляли исходный раствор соли  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , при контроле  $\text{pH}$  с помощью  $\text{pH}$ -метра. Процесс добавления раствора соли вели доведения всего расчетного количества раствора соли. Полученный аморфный осадок выдерживали 1 ч под маточным раствором, с целью старения. Образовавшийся осадок отфильтровывали на бумажном фильтре и промывали водно-спиртовой смесью ( $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 9:1$  об.). Осадок сушили при температуре 80 °С в течение 10 часов на воздухе, прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при различной температуре 550 °С в течение 2 часов.

### Методика получения твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ , где М – Cu, Bi.

Систему  $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ , где М – Cu, Bi получали методом соосаждения с последующим прокаливанием в атмосфере воздуха. Для приготовления исходных растворов использовали  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в качестве источника соответствующих элементов. В качестве растворителя была использована вода дистиллированная. Растворы исходных солей доводили до  $\text{pH} = 1$  при помощи азотной кислоты, чтобы предотвратить гидролиз. В зависимости от

эксперимента количество растворов солей различной концентрации (0,25 М) варьировали, исходя из мольного соотношения элементов в конечном образце. В качестве осадителя использовали водные растворы аммиака (2 моль/л), и гидроксида калия (0,5 моль/л) в случае синтеза медьсодержащих порошкообразных материалов.

При перемешивании на магнитной мешалке к исходному раствору солей добавляли раствор соответствующего эксперименту осадителя, при контроле рН с помощью рН-метра. Процесс добавления раствора осадителя вели до рН смеси равному 10-11 для гидроксидного осаждения. Полученный аморфный осадок выдерживали 1 ч под маточным раствором, с целью старения. Образовавшийся осадок отфильтровывали на бумажном фильтре и промывали водно-спиртовой смесью ( $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 9:1$  об.). Осадок сушили при температуре 80 °С в течение 10 часов на воздухе, прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при различной температуре 400 ÷ 800 °С при вариации времени прокаливания от 2 до 8 часов в зависимости от условий эксперимента.

### **Методика получения твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$**

Системы состава  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_x\text{Sn}_y\text{Zr}_z\text{O}_2$  получали методом соосаждения с последующим прокаливанием в атмосфере воздуха. Для приготовления исходных растворов использовали  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в качестве источника соответствующих элементов. В качестве растворителя была использована водно-изопропанольная смесь. Растворы исходных солей доводили до рН = 1 при помощи азотной кислоты, чтобы предотвратить гидролиз. В зависимости от эксперимента количество растворов солей 0,25 М варьировали, исходя из мольного соотношения элементов в конечном образце. В качестве осадителя использовали водные растворы аммиака (2 моль/л), карбоната аммония (2 моль/л).

При перемешивании на магнитной мешалке к исходному раствору солей добавляли раствор осадителя, при контроле рН с помощью рН-метра. Процесс

добавления раствора осадителя вели до рН смеси равному 10-11 для гидроксидного осаждения, и до рН = 6-7 в случае карбонатного осаждения. Полученный аморфный осадок выдерживали 1 ч под маточным раствором, с целью старения. Образовавшийся осадок отфильтровывали на бумажном фильтре и промывали водно-спиртовой смесью ( $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 9:1$  об.). Осадок сушили при температуре 80 °С в течение 10 часов на воздухе, прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при различной температуре 550 °С и 800 °С в течение 2 часов в зависимости от условий эксперимента.

### **Методика получения многокомпонентных твердых растворов**

Многокомпонентные церийсодержащие твердые растворы получали методом соосаждения с последующим прокаливанием в атмосфере воздуха. Для приготовления исходных 0,25 М растворов использовали:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в качестве источника соответствующих элементов. В качестве растворителя была использована вода дистиллированная. Растворы исходных солей доводили до рН = 1 при помощи азотной кислоты, чтобы предотвратить гидролиз. В качестве осадителя использовали водные растворы аммиака (2 моль/л). В зависимости от стехиометрического состава получаемых образцов, соосаждение гидроксида церия и гидроксидов, соответствующих допанта: циркония, олова, марганца, висмута, гадолиния, неодима и самария, а также смесь данных элементов, проводили из растворов соответствующих солей при комнатной температуре.

При перемешивании на магнитной мешалке к исходному раствору солей добавляли раствор осадителя, при контроле рН с помощью рН-метра. Процесс добавления раствора осадителя вели до рН смеси равному 10-11. Полученный аморфный осадок выдерживали 1 ч под маточным раствором, с целью старения. Образовавшийся осадок отфильтровывали на бумажном фильтре и промывали водно-спиртовой смесью ( $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 9:1$  об.). Осадок сушили при

температуре 80°C в течение 10 часов на воздухе, прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 550 °С в течение 2 часов.

### 2.3. Синтез нанесенных катализаторов

Полученные церийсодержащие твердые растворы были использованы в качестве носителей для частиц Pd и Ni. Нанесенные каталитические системы получали методом пропитки из водных или спиртовых растворов соответствующих реагентов.

#### Методика получения нанесенных катализаторов $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ и $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ , где M – Cu, Bi

Нанесение палладия проводили методом пропитки. Для получения катализатора с нанесенными частицами палладия расчетное количество прекурсора - ацетилацетоната палладия  $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2)_2$  в количестве 0.5 мас. % (в пересчете на металл) растворяли при нагревании в этиловом спирте. Полученный раствор прекурсора смешивали с синтезированными композициями, выдерживали на водяной бане при температуре кипения этанола (78 °С) до полного испарения растворителя. Полученный образец прокаливали при температуре 250 °С в течение 2 часов, скорость подъема температуры 5 °С/мин.

Для проведения сопоставительных исследований был приготовлен образец сравнения 0,5% PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве носителя использовали гранулированный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (АОК-63-11, марка В, ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»). Размер гранул носителя составлял 0,4–1 мм, удельная поверхность – 185 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор – 0,501 мл/г.

## **Методика получения нанесенных катализаторов**

### **Ni/CeO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> и Ni/CeO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub>**

Нанесение никеля проводили методом пропитки. В качестве предшественника частиц никеля использовали никель (II) азотнокислый 6-водный (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Навеску Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, рассчитанную в соответствии с составом катализатора, растворяли при нагревании в воде дистиллированной. Полученный раствор, содержащий никель, смешивали с порошками носителей, выдерживали на водяной бане до полного испарения растворителя. Полученный образец прокаливали при температуре 300°C в течение 2 часов, скорость подъема температуры 5°C/мин, а затем и проводили восстановление в потоке смеси H<sub>2</sub> (10 %) + Ar при температуре 500 °C в течение 2 ч.

## **2.4. Исследование свойств полученных катализаторов методами физико-химического анализа**

### **Исследование каталитической активности в реакциях окисления СО и метана проточным методом**

Данные по каталитической активности синтезируемых образцов в реакциях окисления СО и СН<sub>4</sub> исследовали проточным методом. Исследование в реакции окисления СО проводили на модельной смеси: СО – 1 об. %; О<sub>2</sub> – 8 об. %; N<sub>2</sub> – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»). Масса загружаемого образца катализатора составляла 0,3 г. Объемная скорость газовой смеси составляла 10000 ч<sup>-1</sup>.

В U-образный реактор кварцевый загружали навеску исследуемого катализатора, смешанную с кварцем для предотвращения уноса частиц образцов. Затем производили нагрев до необходимой температуры измерения и пропускали через реактор газовую смесь.



Активность в реакции конверсии метана исследовали на модельной смеси:  $\text{CH}_4$  – 1 об. %;  $\text{O}_2$  – 8 об.%;  $\text{N}_2$  – баланс (полное окисление метана),  $\text{CH}_4$  – 3 об. %;  $\text{O}_2$  – 1 об.%;  $\text{N}_2$  – баланс (кислородная конверсия метана в синтез газ), (ОАО «Линде Газ Рус»), масса катализатора – 1 г в случае кислородной конверсии окисления метана в синтез газ и полной конверсии метана – 1 или 0,3 г. Эксперименты по конверсии метана проводили при объемной скорости подачи газовой смеси  $2500 \text{ ч}^{-1}$  и  $10000 \text{ ч}^{-1}$  в интервале температур от  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . до  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Концентрацию компонентов в выходящей из реактора газовой смеси ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) измеряли методом газовой хроматографии на приборе CHROM-5 (CHROM, Чехия). Разделение смеси проводили на сорбционных колонках с молекулярными ситами NaX ( $l = 2,5 \text{ м}$ ;  $d = 3 \text{ мм}$ ) и Porapak ( $l = 5 \text{ м}$ ,  $d = 2 \text{ мм}$ ). Для регистрации сигнала использовали детектор по теплопроводности. Расчет хроматограмм осуществлялся с помощью пакета программного обеспечения «Экохром». Конверсию  $\text{CO}$  ( $X_{\text{CO}}$ ) и  $\text{CH}_4$  ( $X_{\text{CH}_4}$ ) рассчитывали по уравнению (2.1):

$$X_{\text{CO/CH}_4} = \frac{([C]_0 - [C])}{[C]_0} \cdot 100 \%, \quad (2.1)$$

где  $[C]_0$  – концентрация  $\text{CO}$  или метана в исходной газовой смеси (об. %);

$[C]$  – концентрация  $\text{CO}$  или метана в смеси на выходе из реактора (об.%).

Каталитическую способность материалов оценивали по температурам 50%- и 90%-ой конверсии  $\text{CO}$  и метана.

### **Определение элементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА)**

Элементный состав синтезированных катализаторов (масс. %) определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью приставки X-MAXINCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания) установленной на микроскопе JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония) в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева (ЦКП им. Д.И. Менделеева). Для проведения анализов образцы

предварительно спрессовывали в таблетки. Диапазон вторичного рентгеновского излучения в данных исследованиях составлял 0-20 кэВ. Измерения проводили в 3-4 произвольно выбранных точках пробы и затем вычисляли среднее значение.

### **Исследование методом сканирующей электронной микроскопии**

Морфологию синтезируемых образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония) установленном в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева (ЦКП им. Д.И. Менделеева). Напряжение на ускоряющем электроде варьировалось в диапазоне от 10 до 20 кВ. Максимальное увеличение при съемке микрофотографий составляло  $\times 80000$ .

### **Исследование фазового состава катализатора рентгенофазовым анализом (РФА)**

Спектры рентгеновской дифракции материалов получали на дифрактометре Bruker D8 Advanced в геометрии Брегг-Брентано на медном источнике рентгеновского излучения с дуплетом длин волн ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54051 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54433 \text{ \AA}$ ). Съемка осуществлялась в диапазоне  $2\Theta = 20-80^\circ$  с шагом  $0,088^\circ$  и выдержкой в точке в течение 0,4 сек. Во время съёмки держатель с нанесенным порошком вращался с постоянной угловой скоростью равной  $20^\circ/\text{мин}$ . Щель Соллера на детекторе была выставлена на значение 0,8 мм. Для анализа фазового состава образцов использовали программное обеспечение EVA Software дифрактометра Bruker D8Advanced с базой данных PDF2 (2016). Параметры элементарных ячеек определяли путем обчета профиля рентгенограммы методом Ле-Бейля с помощью программного обеспечения Jana 2006.

## **Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)**

Морфологию образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе высокого разрешения LEO 912 AB OMEGA (разрешение – 0,2-0,34 нм). С целью устранения агломерации частиц проводили предварительное ультразвуковое диспергирование в изопропиловом спирте в течение 10 мин, затем 10 мкл полученной суспензии наносили на специальную сетку с аморфной углеродной пленкой.

### **Метод дифракции электронов**

Для получения картин дифракции электронов использовался дифракционный режим ПЭМ LEO 912 AB OMEGA. Анализ дифракционных картин с целью определения параметров кристаллической решетки проводили вручную и с помощью открытого программного обеспечения Powder Diffraction Analyzer by A.Vasilyev (<http://powdiff.asvasilyev.com/>). Дифракционные кривые получены посредством цифровой обработки картин дифракции методом усреднения радиальных распределений интенсивности пикселей на выбранном секторе изображения.

### **Исследования методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота**

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 1200e (Quantachrome). Для очистки поверхности образцов от адсорбированных из воздуха примесей проводили вакуумирование при 200 °С в течение 4 ч и давлении 50-100 мТорр. Удельную поверхность рассчитывали по методу Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ), распределение пор по размерам – методом Баррета-Джойнера-Халенды с использованием программного обеспечения прибора NOVA 1200e, а также с

проверкой путем расчета через  $A_{\infty}$ , полученную графическим методом из данных линейной формы уравнения БЭТ.

### **Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)**

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического Al K $\alpha$  излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Обзорные спектры и спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания 160 и 40 эВ, соответственно. Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения – с шагом 0,1 эВ. Размер анализируемой области составлял около 300×700 мкм<sup>2</sup>. Перед исследованием образцы закреплялись на держателе с помощью двухсторонней адгезионной ленты и исследовались при комнатной температуре и при остаточном давлении в камере спектрометра, не превышающем 10–8 Торр. Проведенная предварительно калибровка шкалы энергии спектрометра отвечала следующим значениям пиков стандартных образцов (очищенных ионным распылением поверхностей металлов): Ag 3d<sub>5/2</sub> – 368,21 эВ. Для устранения эффекта зарядки образцов съемка спектров проводилась с использованием нейтрализатора. Калибровку спектров осуществляли по состоянию C-C, N, выделенному в спектре C 1s, которому была приписана энергия 285,0 эВ. Вычитание фона неупругих потерь энергии электронов проводилось по методу Ширли.

## ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО И СН<sub>4</sub>

### 3.1. Характеристики и каталитические свойства диоксида церия, полученного методами прямого и обратного осаждения, в реакциях окисления СО и СН<sub>4</sub>

Метод быстрого осаждения является одним из наиболее простых методов синтеза нанодисперсных материалов. Во многом на морфологию, степень однородности, геометрический размер частиц и прочие характеристики синтезируемых наноматериалов влияет ряд факторов: природа растворителя, рН осаждения, концентрации растворов, температура, скорость добавления компонентов. Насколько известно, гораздо меньшее количество работ посвящено изучению влияния способа проведения осаждения, то есть проведения осаждения путем добавления раствора осадителя к раствору прекурсора (прямой метод) или наоборот, добавления раствора прекурсора к раствору осадителя (обратный метод).

Прямое осаждение. Согласно данным из диаграммы Пурбе,  $\text{Ce}^{3+}$  устойчив в растворах до рН 4-6, при превышении данного значения рН происходит формирование осадка гидроксида церия (III), а также окисление ионов  $\text{Ce}^{3+}$  кислородом воздуха, в результате которого образуется гидратированный диоксид церия  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [13].

Обратное осаждение. Раствор осадителя, в большинстве случаев, имеет высокое значение рН, тем самым при добавлении раствора прекурсора в объеме капли раствора прекурсора идет мгновенное зародышеобразование, однако рост кристаллитов ограничивается и сводится на нет в дальнейшем при распределении искомого вещества в гораздо большем объеме осадителя. В результате должно происходить формирование более дисперсной системы, что несомненно является преимуществом данного метода [13].

Каталитическая активность диоксида церия зависит от ряда характеристик материала, таких как кислородной емкости, концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , текстурных характеристик материал и его дисперсности. По данной причине изучение влияния способа создания пересыщенного раствора (обратным или прямым способом) в ходе синтеза на активность получаемого материала в реакциях окисления (в частности  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ ) является актуальной задачей. В связи с этим был проведен синтез диоксида церия методом прямого и обратного осаждения и изучение его свойств согласно методике и методам, описанным выше.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, частицы синтезированных образцов имеют форму, близкую к сферической. Следует отметить, что для материалов, синтезированных методом прямого осаждения, агломерация выражена в значительной степени (рисунок 3.1). Размер частиц составляет 10–15 нм. В то время как для метода обратного осаждения наблюдается образование более мелких частиц, их размер частиц составляет 7-10 нм.

Синтезированные материалы обладают мезопористой структурой, на что указывает наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции азота при давлении  $P/P_s > 0,4$  (рисунок 3.2). Анализ полученных результатов позволяет выделить следующие различия. Изотермы адсорбции-десорбции азота синтезированных образцов относятся к изотерме типа IV по классификации ИЮПАК, с характерной петлей гистерезиса, возникающей в результате капиллярной конденсации в мезопорах. По форме петля гистерезиса образца, полученного методом прямого осаждения, относится к типу H3. Что согласно [178] свидетельствует о наличии пор щелевидной формы, которые могут образовывать крупные агломераты частиц. Зачастую, петля гистерезиса типа H3 свойственна материалам с широким распределением пор по размерам, что подтверждается далее. Для образца, полученного методом обратного осаждения, форма петли гистерезиса относится к типу H2 характерной для корпускулярных структур.

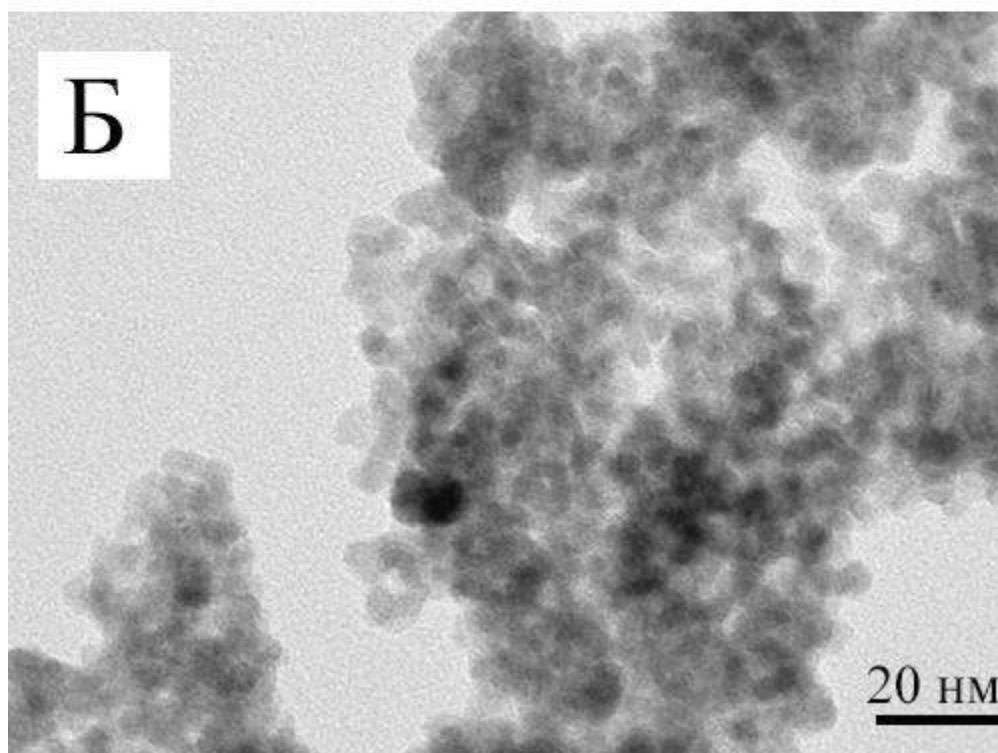
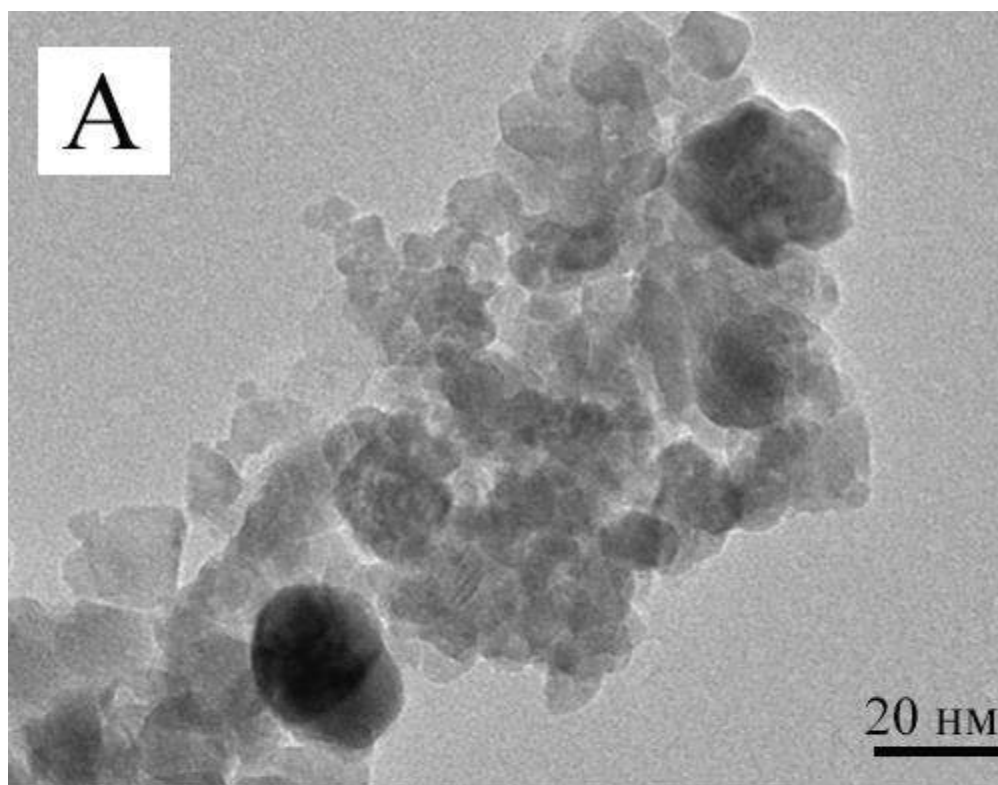


Рисунок 3.1 – Микрофотография ПЭМ образцов  $\text{SeO}_2$ , синтезированных прямым (А) и обратным (Б) осаждением

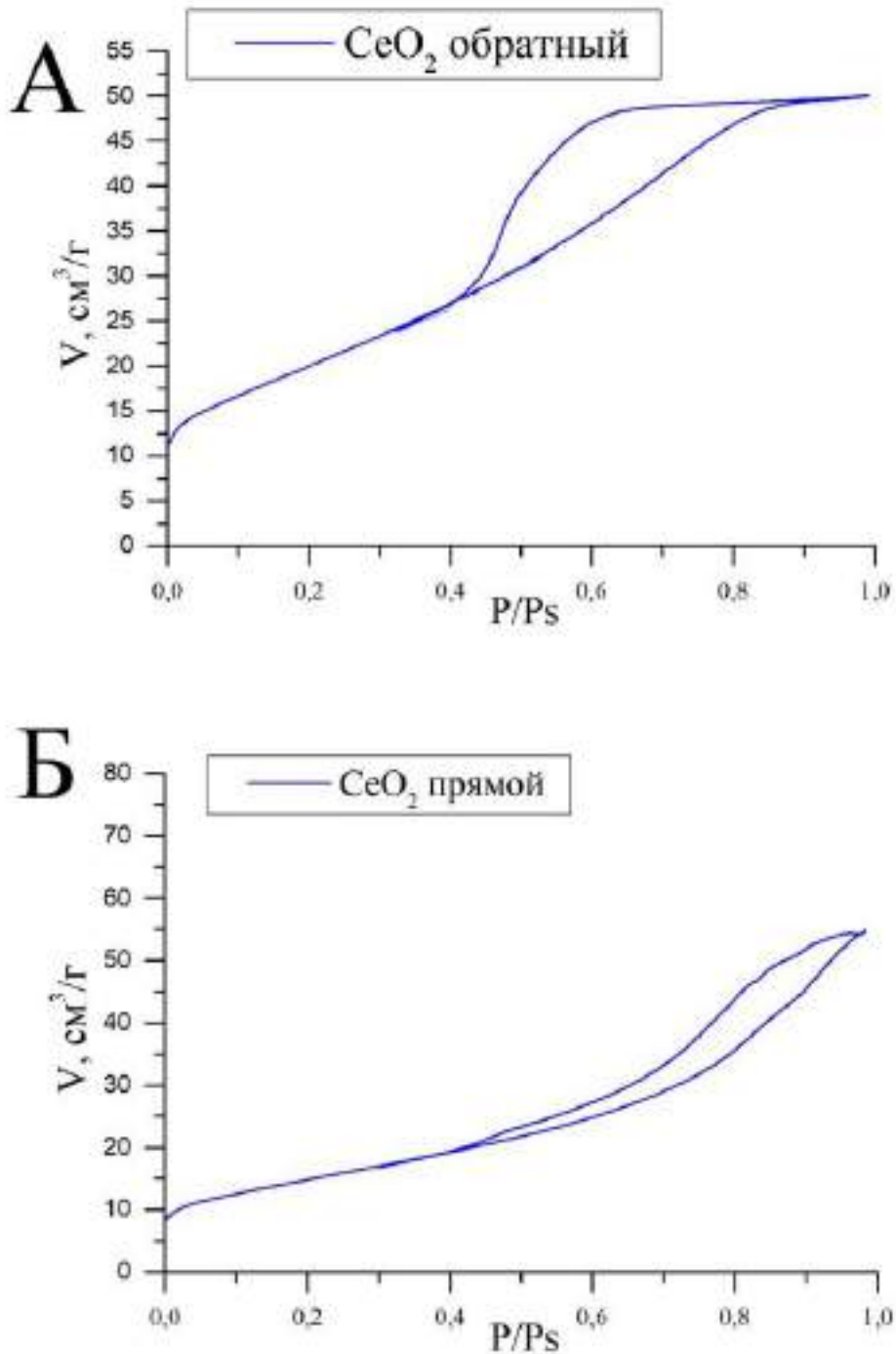


Рисунок 3.2 – Изотермы адсорбции для образцов  $\text{CeO}_2$ , синтезированных обратным (А) и прямым (Б) методом осаждения

Анализ распределения пор по размерам показал существенные различия между образцами, полученными разными способами осаждения. Образец, синтезированный методом прямого осаждения, демонстрирует бимодальное распределение с двумя пиками, соответствующими средним диаметрам пор



3,6 нм и 9,9 нм (рисунок 3.3). Такое распределение предположительно является результатом формирования сильно агломерированной структуры. По данным адсорбции азота были построены изотермы в линейных координатах уравнения БЭТ (рисунок 3.4), из которых получены уравнения прямой и соответствующие коэффициенты уравнения прямой, по которым был произведен расчет емкости монослоя согласно [178]. По полученным данным был проведен расчет удельной площади поверхности по формуле 3.1:

$$S_{уд.} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot \sigma, \quad (3.1)$$

где  $A_{\infty}$  - емкость монослоя, моль/г;  $N_A$  – число Авагадро, моль<sup>-1</sup>;  $\sigma$  – площадь, занимаемая одной молекулой азота, 0,162 нм<sup>2</sup>.

Расчетные значения были сравнены со значениями, полученными при непосредственном использовании программного обеспечения NOVA 1200e (Quantachrome), расчетные и полученные значение имели расхождение не превышающих 1 %, соответственно в дальнейшем приведены значения удельной поверхности, полученных при расчете при помощи программного обеспечения NOVA 1200e (Quantachrome).

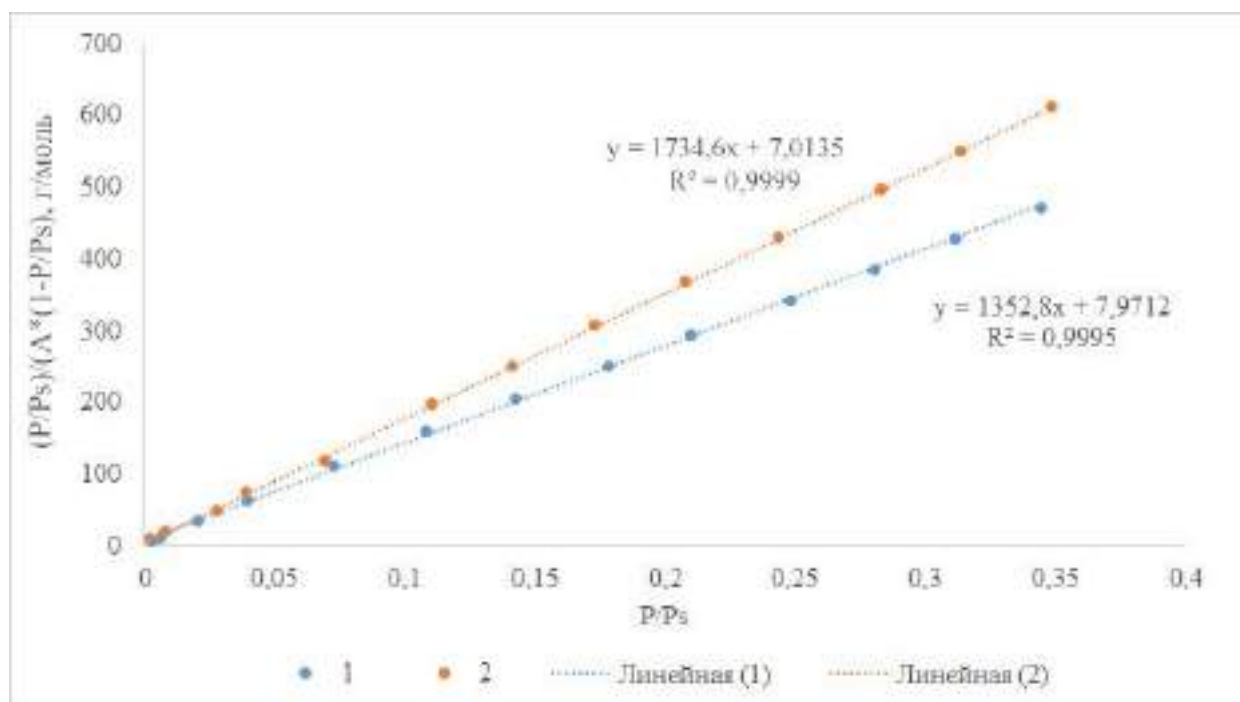


Рисунок 3.3 – Изотермы адсорбции азота для образцов  $\text{CeO}_2$ , синтезированных обратным (1) и прямым (2) методом осаждения в координатах линейной формы уравнения БЭТ

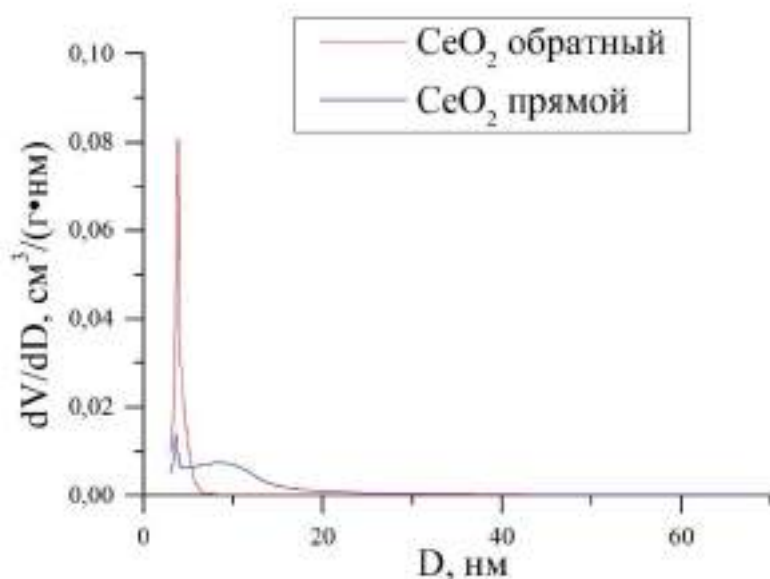


Рисунок 3.4 – Распределение пор по размерам для образцов  $\text{CeO}_2$ , синтезированных прямым и обратным методом осаждения

Так, для образца диоксида церия, синтезированного методом прямого осаждения, величина удельной поверхности составляет  $56 \text{ м}^2/\text{г}$ , суммарный объем пор  $0,085 \text{ см}^3/\text{г}$  (таблица 3.1). В случае применения обратного осаждения величина удельной поверхности возрастает до  $72 \text{ м}^2/\text{г}$ , суммарный объем пор уменьшается до  $0,071 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Таблица 3.1 – Текстульные характеристики, каталитическая активность образцов  $\text{CeO}_2$ , синтезированных методами прямого и обратного осаждения

Метод осаждения	Размер частиц $\text{CeO}_2$ , нм	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор $V_{\Sigma}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, D, нм	Температура окисления $\text{CO}^*$ , °С		Температура окисления $\text{CH}_4^{**}$ , °С	
					$T_{50\%}$	$T_{90\%}$	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
Прямой	10-15	56	0,085	3,6 9,9	160	328	465	535
Обратный	7-10	72	0,071	3,8	178	360	510	580

\* Модельная смесь:  $\text{CO}$  – 1 об. %;  $\text{O}_2$  – 8 об. %;  $\text{N}_2$  – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), масса катализатора – 0,3 г, объемная скорость газовой смеси  $10000 \text{ ч}^{-1}$ .

\*\* Модельная смесь:  $\text{CH}_4$  – 1 об. %;  $\text{O}_2$  – 8 об. %;  $\text{N}_2$  – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), масса катализатора – 1 г. Объемная скорость газовой смеси  $2500 \text{ ч}^{-1}$ .

Синтезированные образцы были исследованы методом дифракции электронов на просвечивающем электронном микроскопе. Как видно на рисунке 3.5 на дифракционной картине наблюдается наличие четких концентрических колец, что свидетельствует о наличии кристаллитов небольшого размера с разной ориентацией. Кольца яркие и четкие, что говорит о высокой степени кристалличности образца. Небольшое размытие границы колец, скорее всего связано с наноразмерностью частиц. Видно несколько ярких колец (номера 1, 2, 3), кольца состоят из нескольких ярких точек, что является признаком преимущественной ориентации кристаллитов. Стоит отметить, что картина имеет круговую симметрию, что говорит о наличии материала высокой степени симметрии, то есть кубической структурой диоксида церия флюоритового типа.

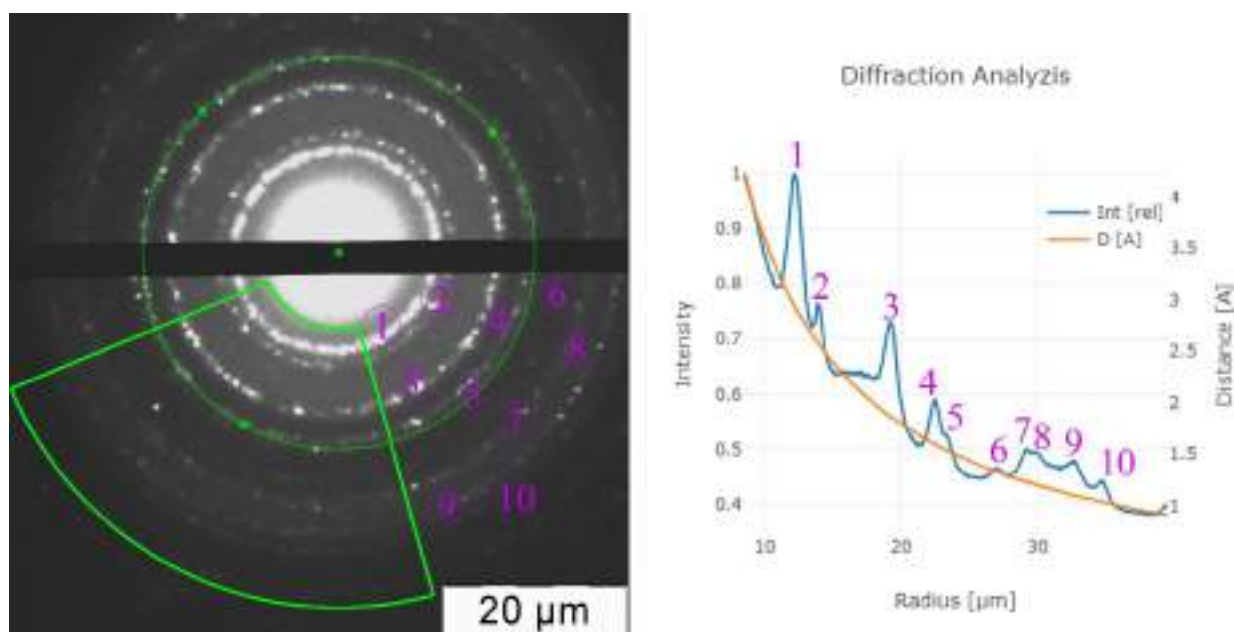


Рисунок 3.5 – Картина дифракции электронов на образце диоксида церия, синтезированного обратным методом

Также с помощью программного комплекса Powder Diffraction Analyzer by A.Vasilyev, были определены и рассчитаны радиусы колец дифракции, а также межплоскостное расстояние, полученные данные представлены на рисунке 3.5 и в таблице 3.2. Согласно [179] для систем с кубической решеткой соотношение радиусов колец на картине дифракции должны равняться отношению

квадратных корней из суммы квадратов кристаллографических индексов соответствующих плоскостей:

$$\frac{r_i}{r_1} = \frac{\sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}}$$

По значениям радиусов дифракционных колец были посчитаны соотношения первых четырех, как наиболее ярких (таблица 3.2). Как видно, значение соотношений радиусов дифракционных колец соответствует значениям для кубической решетки, что подтверждает наличие ГЦК решетки для синтезированных образцов. По полученным значениям радиусов дифракционных колец был произведен расчет межплоскостных расстояний (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Результаты исследования методом ДЭ для образца, синтезированного обратным методом

№	hkl	Радиус дифракционного кольца, мкм	Межплоскостное расстояние расч., Å	Соотношение радиусов дифракционных колец ( $r_i/r_{111}$ )	Соотношение (кубическая решетка)
1	(111)	11,16	3,13	1,00	1,00
2	(200)	12,87	2,71	1,15	1,15
3	(220)	18,27	1,91	1,64	1,63
4	(311)	21,36	1,63	1,91	1,91
5	(222)	23,33	1,49	-	-
6	(400)	27,11	1,29	-	-
7	(331)	29,18	1,20	-	-
8	(420)	29,91	1,17	-	-
9	(422)	32,73	1,07	-	-
10	(333)	34,67	1,01	-	-

Для расчета параметра решетки была использована формула применимая к материалам с кубической решеткой, расчет вели по значениям, соответствующим плоскости (111):

$$a = d_{111} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = d_{111} \cdot \sqrt{3}.$$

Расчетное значение параметра  $a$  для образца, полученного методом обратного осаждения составляет 5,412 Å, что согласуется с постоянной для чистого диоксида церия 5,412 Å [180].

В случае диоксида церия, полученного прямым методом осаждения, наблюдается схожая картина (рисунок 3.6). На картине виден ряд дифракционных колец, наиболее яркое из рефлексов - первое кольцо, относящееся к плоскости (111), что свойственно структуре диоксиду церия. Интенсивность последующих рефлексов убывает, что также соответствует структуре диоксида церия.

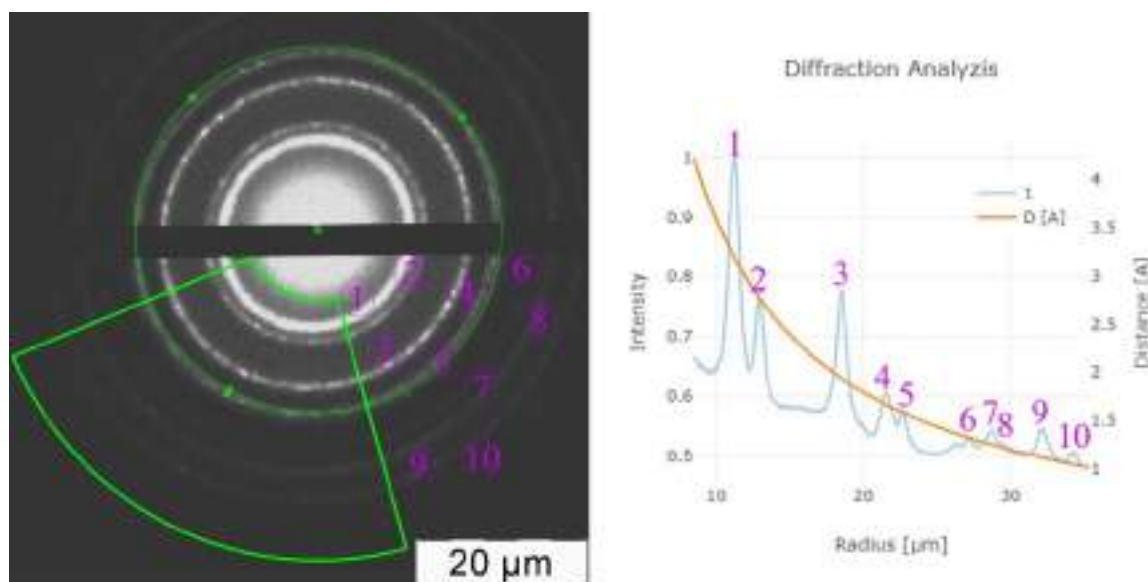


Рисунок 3.6 – Картина дифракции электронов на образце диоксида церия, синтезированного прямым методом

Расчетные значения соотношения радиусов дифракционных колец, межплоскостные расстояния приведены в таблице 3.3. Соотношения радиусов дифракционных колец соответствует теоретическому для ГЦК решетки. Расчетное значение параметра  $a$  для образца, полученного методом прямого осаждения составляет 5,410 Å, что незначительно ниже постоянной для чистого диоксида церия 5,412 Å [180]. Также стоит отметить, что значения межплоскостных расстояний, полученных экспериментальным путем, для плоскостей (111), (200), (220), (311) как наиболее ярких колец на дифракционной картине, отличается незначительно от справочных данных диоксида церия для соответствующих плоскостей (111) – 3,11 Å, (200) – 2,69 Å, (220) – 1,90 Å, (311) – 1,62 Å [181].

На рисунке 3.7 приведены результаты исследования каталитической активности образцов в реакциях окисления CO и CH<sub>4</sub>. Для исследованных материалов характерна высокая каталитическая активность.

Таблица 3.3 – Результаты исследования методом ДЭ для образца, синтезированного прямым методом

№	hkl	Радиус дифракционного кольца, мкм	Межплоскостное расстояние расч., Å	Соотношение радиусов дифракционных колец ( $r_i/r_{111}$ )	Соотношение (кубическая решетка)
1	(111)	11,25	3,12	1,00	1,00
2	(200)	12,92	2,70	1,15	1,15
3	(220)	18,50	1,89	1,64	1,63
4	(311)	21,59	1,62	1,92	1,91
5	(222)	22,71	1,54	-	-
6	(400)	26,31	1,33	-	-
7	(331)	27,19	1,28	-	-
8	(420)	28,67	1,22	-	-
9	(422)	32,17	1,08	-	-
10	(333)	34,27	1,02	-	-

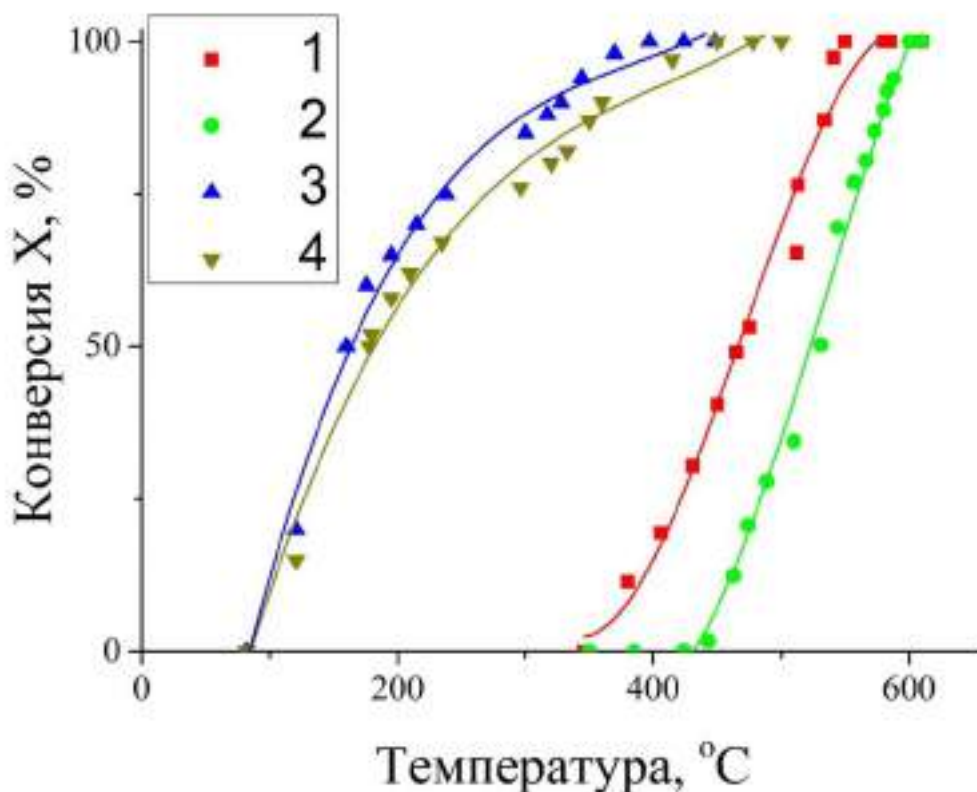


Рисунок 3.7 – Зависимость степени конверсии CO (3, 4) и CH<sub>4</sub> (1, 2) от температуры на диоксиде церия: 1, 3 – прямой метод; 2, 4 – обратный метод

Однако несмотря на одинаковый химический состав и близкие значения величины удельной поверхности, диоксид церия, полученный методом прямого осаждения, проявляет более высокую активность как в окислении CO, так и CH<sub>4</sub>. Диоксид церия, синтезированный прямым методом, содержит большее количество ионов Ce<sup>+3</sup> и анионных вакансий [13], что способствует проявлению более высокой каталитической активности, так как реакция окисления CO и CH<sub>4</sub> в присутствии диоксида церия протекают по механизму Марса-ван Крелелена, в котором большую роль играет редокс-переход Ce<sup>+3</sup>/Ce<sup>+4</sup> и наличие анионных вакансий<sup>1</sup> (рисунок 3.8). Наблюдаемое различие между образцами, синтезированными методами прямого и обратного осаждения, прослеживается и

<sup>1</sup> Синев М.Ю. Активация и пути превращения кислорода в высокотемпературных реакциях окисления легких алканов: кажущаяся простота кинетического описания // Кинетика и катализ. – 2019. – № 4. – С. 450 – 462.

при дальнейшем использовании диоксида церия в качестве носителя активного компонента (наночастиц  $\text{PdO}_x$ ).

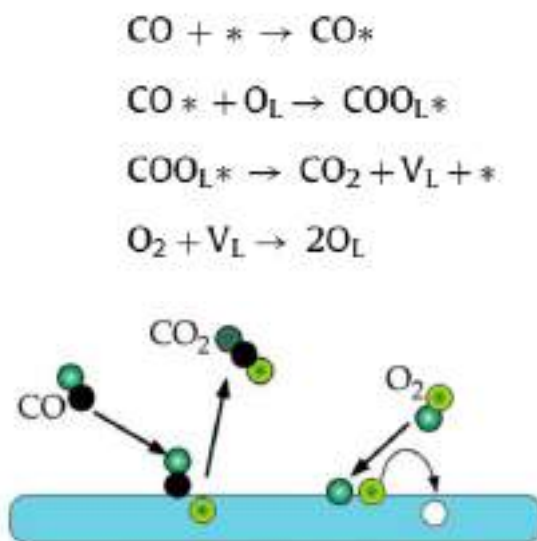


Рисунок 3.8 – Схема процесса окисления CO на  $\text{CeO}_2$  согласно механизму Марса-Ван Кревелена [182, 183]:

\* - адсорбционные центры на поверхности  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{O}_L$  – кислород решетки  $\text{CeO}_2$ ,  
 $\text{V}_L$  – кислородная вакансия

Исследования фазового состава образцов  $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$  методом рентгеновской дифракции не позволили идентифицировать соединений палладия на поверхности носителя, что, по-видимому, обусловлено ограниченностью метода рентгеновской дифракции вследствие недостаточно высокого содержания компонента.

Нанесение палладия не приводит к существенным изменениям пористой структуры образцов, что обусловлено образованием наноразмерных частиц оксида палладия, благодаря применению в качестве прекурсора – ацетилацетоната палладия (II), нанесение которого проводится из спиртовых растворов с последующим прокаливанием при температуре 250 °С. На поверхности диоксида церия происходит образование активных поверхностных наноструктур PdO, а также твердого раствора состава  $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ , структура которых подробно изучена в [184, 185]. К сожалению, данные структуры не детектируются методом ПЭМ, что обусловлено формированием поверхностных



наноструктур. На рисунке 3.9 представлена зависимость конверсии  $\text{CH}_4$  от температуры на катализаторах 0,5% (в пересчете на металл)  $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$  и образца сравнения 0,5% (в пересчете на металл)  $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Таблица 3.4 – Текстуальные характеристики и каталитическая активность образцов  $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$

Метод синтеза носителя	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор $V_{\Sigma}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Температура окисления $\text{CH}_4^*$ , $^{\circ}\text{C}$	
			$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
Прямой	55	0,071	265	340
Обратный	68	0,059	310	375

\* Модельная смесь:  $\text{CH}_4$  – 1 об. %;  $\text{O}_2$  – 8 об. %;  $\text{N}_2$  – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), масса катализатора – 1 г. Объемная скорость газовой смеси  $2500 \text{ ч}^{-1}$ .

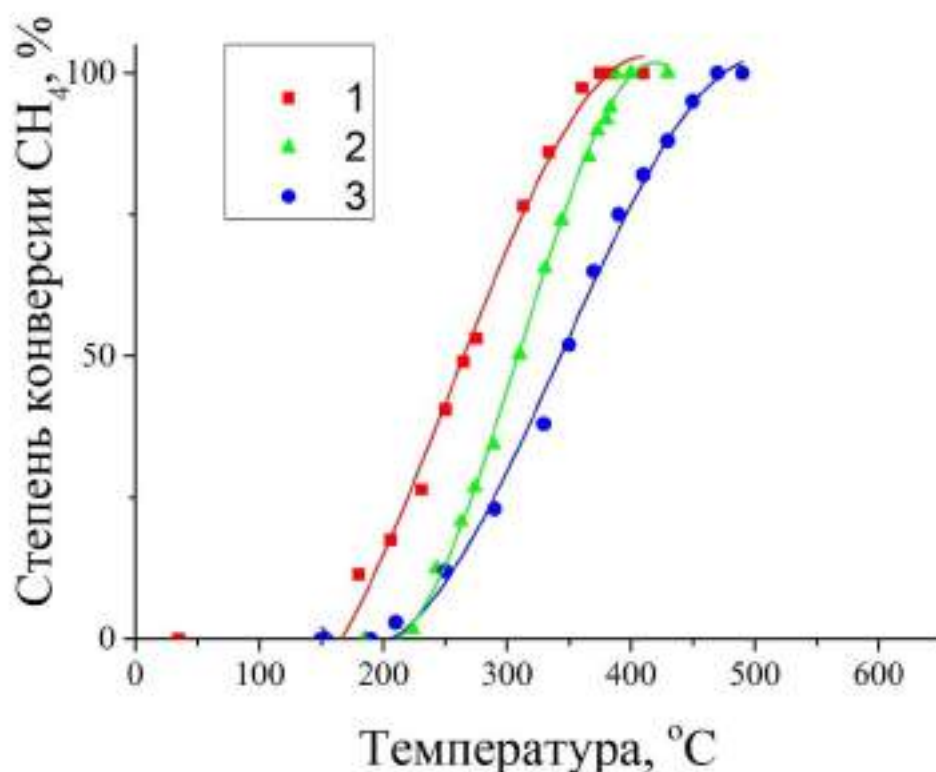


Рисунок 3.9 – Зависимость конверсии  $\text{CH}_4$  от температуры на катализаторах:

1 – 0,5%  $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$  (прямое осаждение), 2 – 0,5%  $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$  (обратное осаждение), 3 – 0,5%  $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Каталитическую активность образца 0,5% PdO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> исследовали проточным методом в качестве образца сравнения был выбран катализатор состава 0,5% PdO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Из данных, представленных на рисунке 3.9, видно, что температуры 50% и 90%-ной конверсии метана в присутствии исследованных катализаторов близки между собой. Температура 90%-ной конверсии катализаторов, полученных с применением методов прямого и обратного осаждения, составляет 340 °С и 375 °С соответственно. В то время как, для катализатора 0,5% PdO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> температура 90 %-ной конверсии метана составляет 440 °С, что свидетельствует об эффективности синтезированных каталитических композиций.

Таким образом, синтез церийсодержащих катализаторов рекомендуется проводить методом прямого осаждения, что обусловлено формированием на поверхности материалов ионов Ce<sup>3+</sup> и анионных вакансий, наличие которых способствует увеличению каталитической активности в реакциях окисления СО и метана. Влияние химической предыстории диоксида церия наблюдается для образцов PdO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>, что указывает на целесообразность использования для получения церийсодержащих катализаторов метода прямого осаждения.

### **3.2. Влияние природы осадителя на свойства диоксида церия и его активность в реакции окисления СО**

Каталитическая активность высокодисперсных материалов, полученных методом осаждения с последующим прокаливанием, в значительной степени определяется условиями их синтеза, в частности химической природой осадителя. В работе [185] рассмотрена зависимость каталитических свойств диоксида церия в реакции окисления СО от выбранного осадителя: NH<sub>4</sub>OH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Наиболее высокая активность характерна для образцов, синтезированных в водно-изопропанольной среде с применением NH<sub>4</sub>OH и с использованием в качестве осадителя (NH<sub>4</sub>)CO<sub>3</sub>, что, по мнению автора [185], обусловлено более

высокой удельной поверхностью материала. Однако не проведено анализа электронного профиля поверхности синтезированных образцов диоксида церия. А также, в связи с тем, что применение  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  требует проведения синтеза при температурах 60-70 °С вследствие низкой растворимости при комнатной температуре, для проведения дальнейших исследований использовали щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

В дальнейшем синтезированные образцы в зависимости от выбранного осадителя будут обозначены как  $\text{CeO}_{2\text{гидр}}$  (осадитель  $\text{NH}_4\text{OH}$ ),  $\text{CeO}_{2\text{карб}}$  (осадитель  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) и  $\text{CeO}_{2\text{щав}}$  (осадитель  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ).

Наблюдается дифференциация морфологических признаков среди образцов, полученных путем синтеза методом осаждения с использованием различных осадителей. Так, по данным СЭМ, частицы  $\text{CeO}_{2\text{гидр}}$  обладают сфероподобной формой, в то время как для образцов  $\text{CeO}_{2\text{карб}}$  и  $\text{CeO}_{2\text{щав}}$  характерно образование пластинчатых частиц (рисунок 3.10). Следует отметить, что частицы образца, полученные с применением щавелевой кислоты, имеют ярко-выраженную анизотропию формы.

Синтезированные материалы относятся к мезопористым структурам. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов  $\text{CeO}_{2\text{карб}}$  и  $\text{CeO}_{2\text{щав}}$  относятся к IV типу изотерм и близки к H4 и H3 типу (по форме петли гистерезиса) по номенклатуре ИЮПАК соответственно (рисунок 3.11 и 3.12) [186]. Также, как и образца  $\text{CeO}_{2\text{гидр}}$  (рисунок 3.3), для  $\text{CeO}_{2\text{карб}}$  наблюдается полимодальное распределение пор по размерам. В то время как для  $\text{CeO}_{2\text{щав}}$  наблюдается мономодальное распределение пор по размерам.

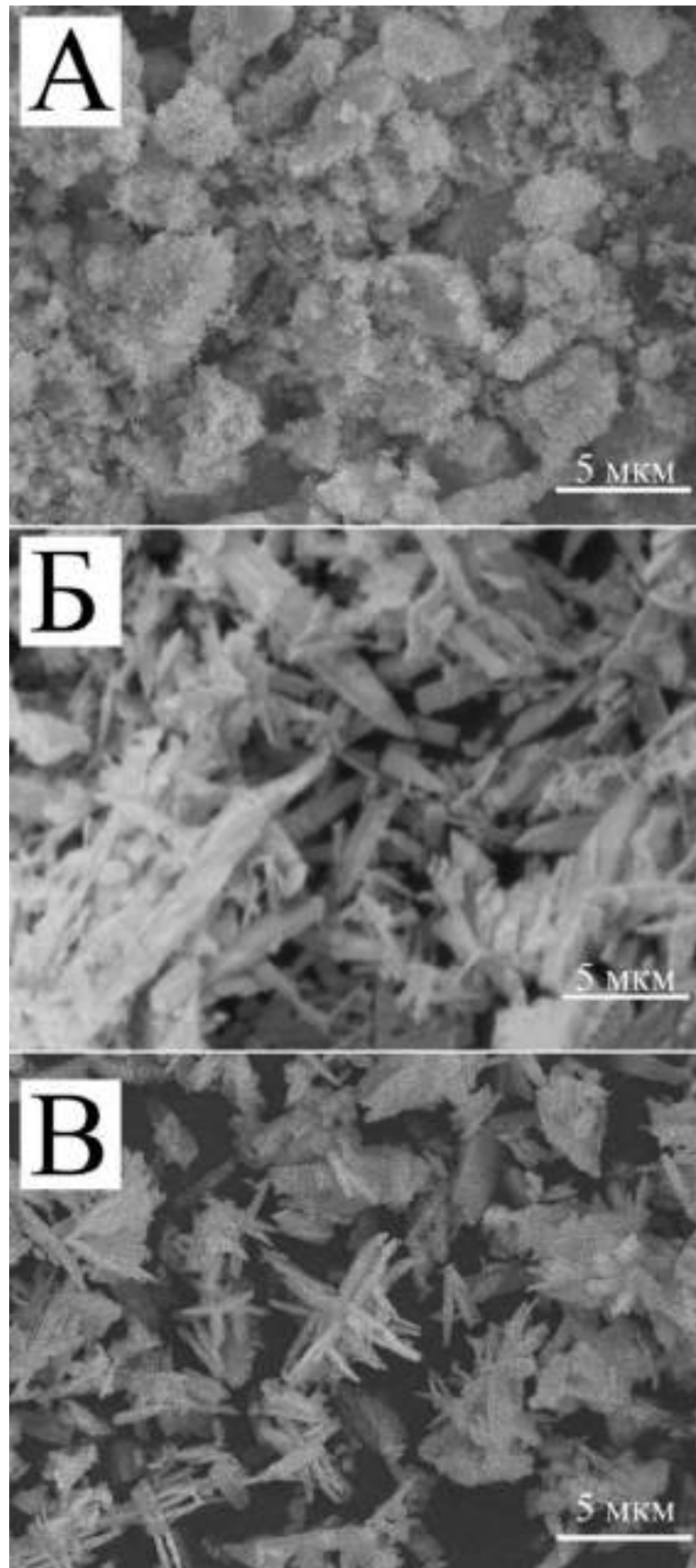


Рисунок 3.10 – Микрофотографии СЭМ образцов диоксида церия:

А – CeO<sub>2</sub>гидр, Б - CeO<sub>2</sub>карб, В - CeO<sub>2</sub>щав

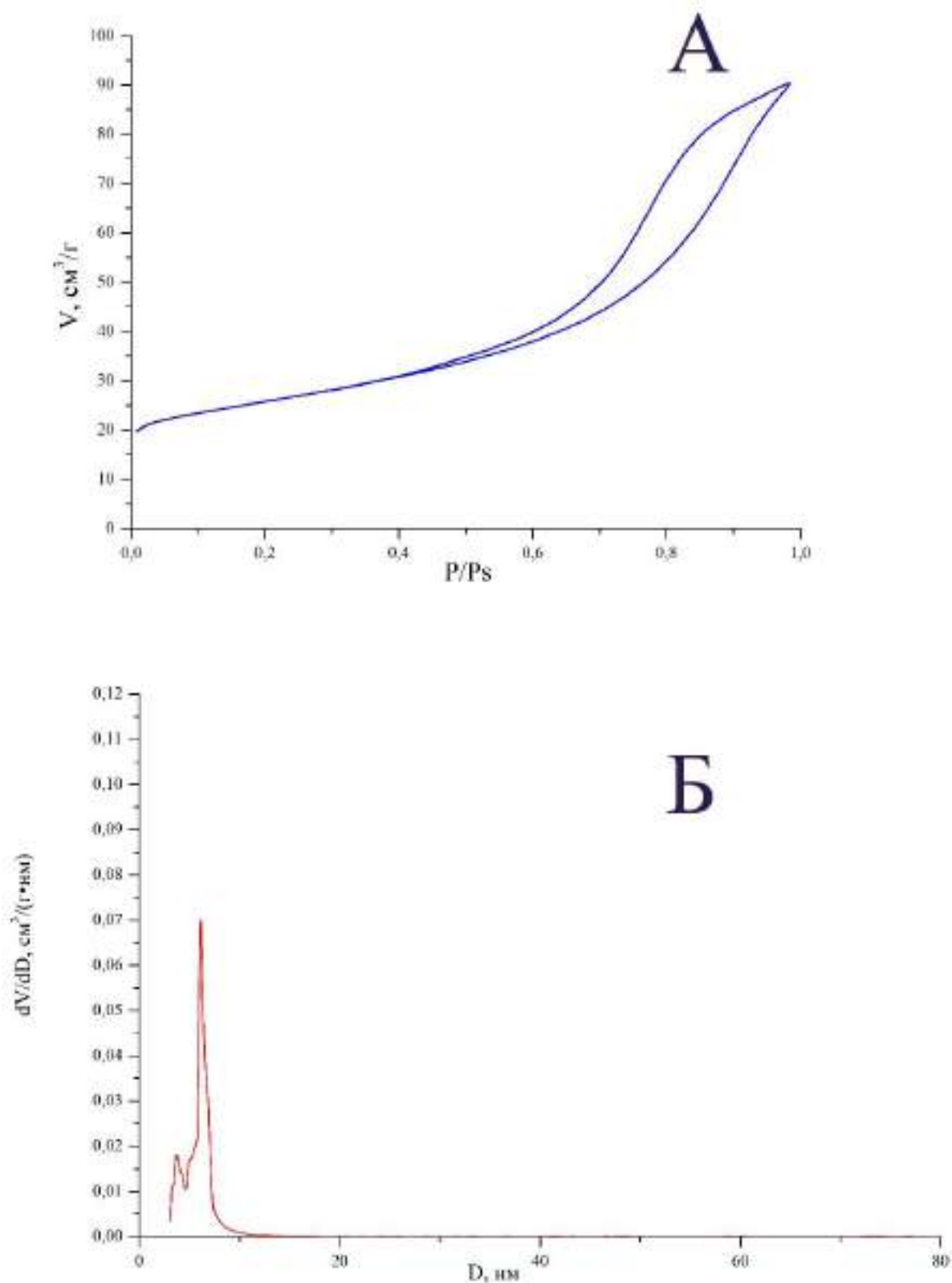


Рисунок 3.11 – Изотерма адсорбции-десорбции азота  $\text{SeO}_{2\text{карб}}$  (А) и распределение пор по размерам (Б)

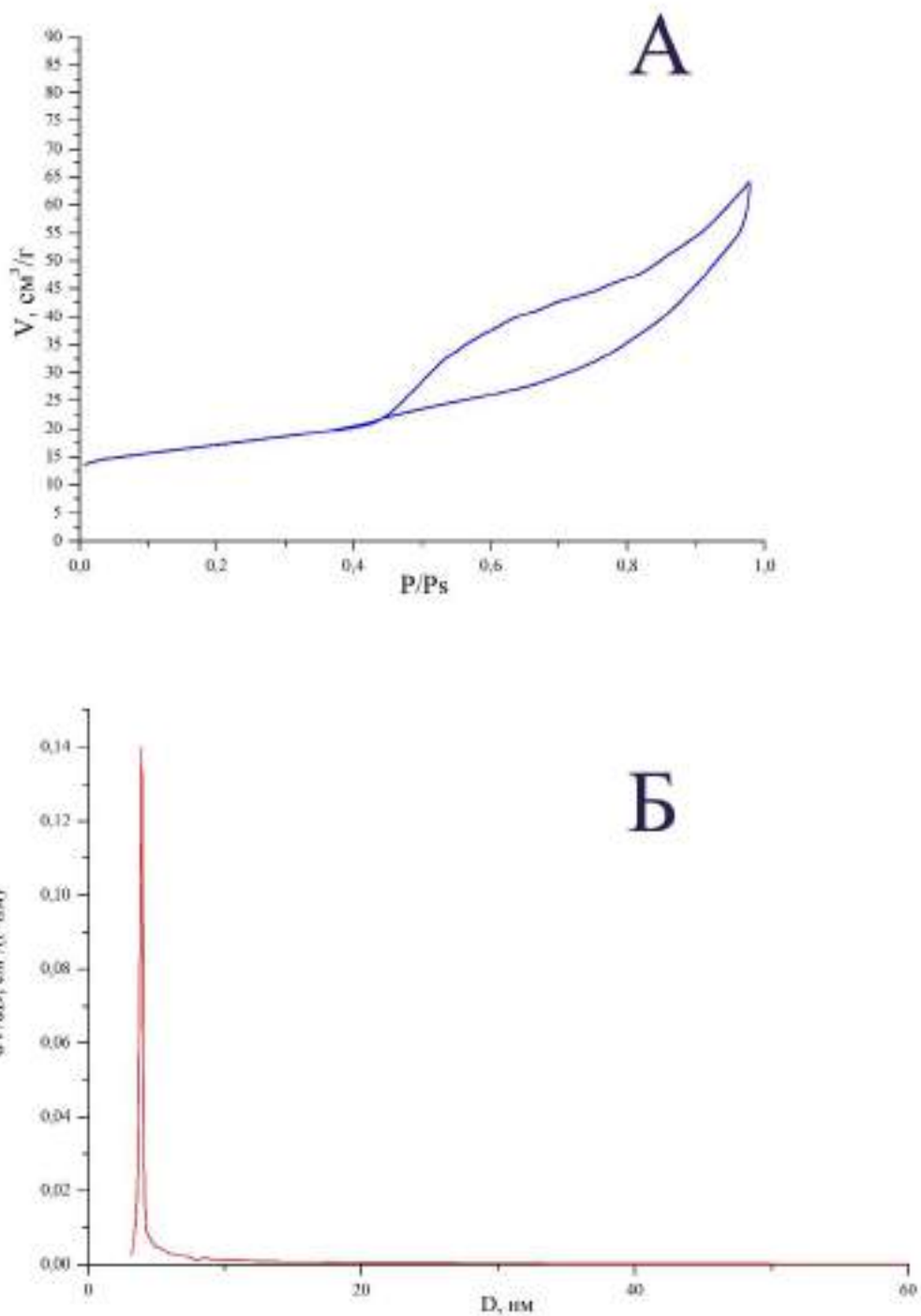


Рисунок 3.12 – Изотерма адсорбции-десорбции азота образца  $\text{SeO}_2$  (А) и распределение пор по размерам (Б)

Сопоставительный анализ текстурных характеристик образцов, синтезированных с применением различных осадителей, представлен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Текстуальные характеристики и каталитическая активность в реакции окисления СО диоксида церия, полученного с применением различных осадителей

Осадитель	Морфология	Текстуальные характеристики				Температура окисления СО*, Т, °С	
		Удельная поверхность S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Объем микропор V <sub>ми</sub> , см <sup>3</sup> /г	Общий объем пор, V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	Диаметр пор, D, нм	T <sub>50%</sub> , °С	T <sub>90%</sub> , °С
NH <sub>4</sub> OH	сферическая	56	0	0,085	3,6 9,9	160	328
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	пластинчатая	86	0,011	0,142	3,3 6,1	143	305
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	пластинчатая	57	0	0,100	3,6	157	318

\*Модельная смесь: СО – 1 об. %; O<sub>2</sub> – 8 об. %; N<sub>2</sub> – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), объемная скорость газовой смеси 10000 ч<sup>-1</sup>, масса катализатора – 0,3 г.

Методом РФЭС был исследован химический состав и состояние элементов в синтезируемых образцах. Характерная особенность спектров Се 3d диоксида церия заключается в их сложной структуре, которая является результатом спин-орбитального взаимодействия (рисунок 3.13), для интерпретации которой наиболее верным с точки зрения квантово-механических расчетов является использование структуры  $\nu_0/u_0$ ,  $\nu/u$ ,  $\nu'/u'$ ,  $\nu''/u''$ ,  $\nu'''/u'''$  [187-193]. Однако при проведении деконволюции спектров использована упрощенная модель разложения целью увеличения ее стабильности при варьировании параметров, что позволяет получить более достоверные данные о изменении соотношения  $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$  за счет эффекта снижения влияния малой интенсивности  $\nu_0/u_0$  [193]. Спин-орбитальное расщепление для компоненты  $\text{Ce}^{+4}$  составило 18,5 эВ, для компоненты  $\text{Ce}^{+3}$  - варьировалось в диапазоне 18,1-18,3 эВ. При этом соотношение интенсивностей d-дублетов сохранялось постоянным 3:2 [194]. Результаты проведенной деконволюции спектров Се3d представлены в таблице 3.6.

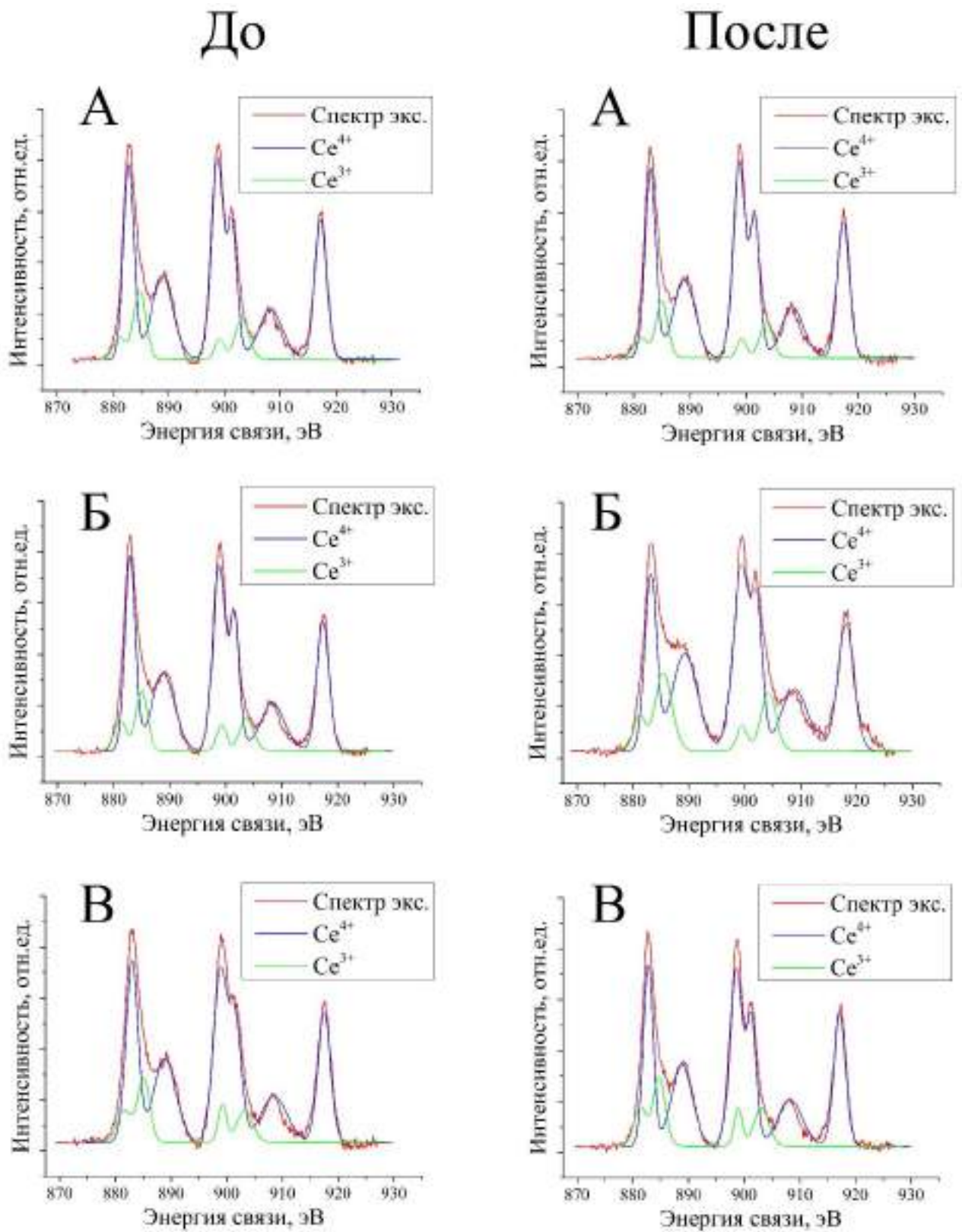


Рисунок 3.13 – РФЭС спектры уровня  $Ce\ 3d$ , полученные до проведения реакции и после, образцов: А –  $CeO_{2\text{гидр}}$ ; Б –  $CeO_{2\text{карб}}$ ; В –  $CeO_{2\text{щав}}$



Таблица 3.6 - Результаты деконволюции спектров Ce3d и O1s синтезированных образцов до и после проведения реакции

Осадитель	Ce <sup>+3</sup> /Ce <sup>+4</sup>		$\frac{O_c + O_v}{O_L}$	
	до	после	до	после
NH <sub>4</sub> OH	0,12	0,10	0,36	0,33
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,33	0,21	0,99	0,41
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,22	0,22	0,28	0,28

В спектрах кислорода характерно наличие интенсивного пика  $529.5 \pm 0.2$  эВ, характерного для связи Се-О [195], а также пиков групп С-О-С/С-ОН и О-С=О (рисунок 3.14). Последняя проявляется в виде двух пиков равной интенсивности, с типичным расстоянием между ними в диапазоне 0,8-1,9 эВ [196]. Следует отметить появление в ряде случаев состояния 531,15 эВ, которое может быть приписано кислородной вакансии, что в свою очередь является признаком реакции восстановления [195]. В результате анализа спектра O1s выделены следующие компоненты. Основной пик ( $O_L$ ) соответствует связи Се-О и характеризуется энергией связи в диапазоне 529,12 – 529,65 эВ. Этот пик ассоциируется с решеточным кислородом [197].

Слабосвязанные формы поверхностного кислорода представлены двумя компонентами:

- а) анионные вакансии ( $O_v$ ) с энергией связи в интервале 530,82 – 531,88 эВ;
- б) хемосорбированные формы поверхностного кислорода ( $O_c$ ), характеризующиеся энергией связи от 531.4 эВ до 533.95 эВ [197].

Соотношение  $(O_c+O_v)/O_L$  характеризует содержание активных форм кислорода, принимающих участие в окислении СО на поверхности.

Как следует из данных, представленных в таблице 3.6, для образца СеО<sub>2карб</sub> характерно более высокое содержание ионов Се<sup>3+</sup> и  $(O_c+O_v)/O_L$  по сравнению с другими синтезированными материалами, что обуславливает более высокую активность. Так как реакция окисления СО на данных материалах протекает по механизму Марса-Ван Кревелена.

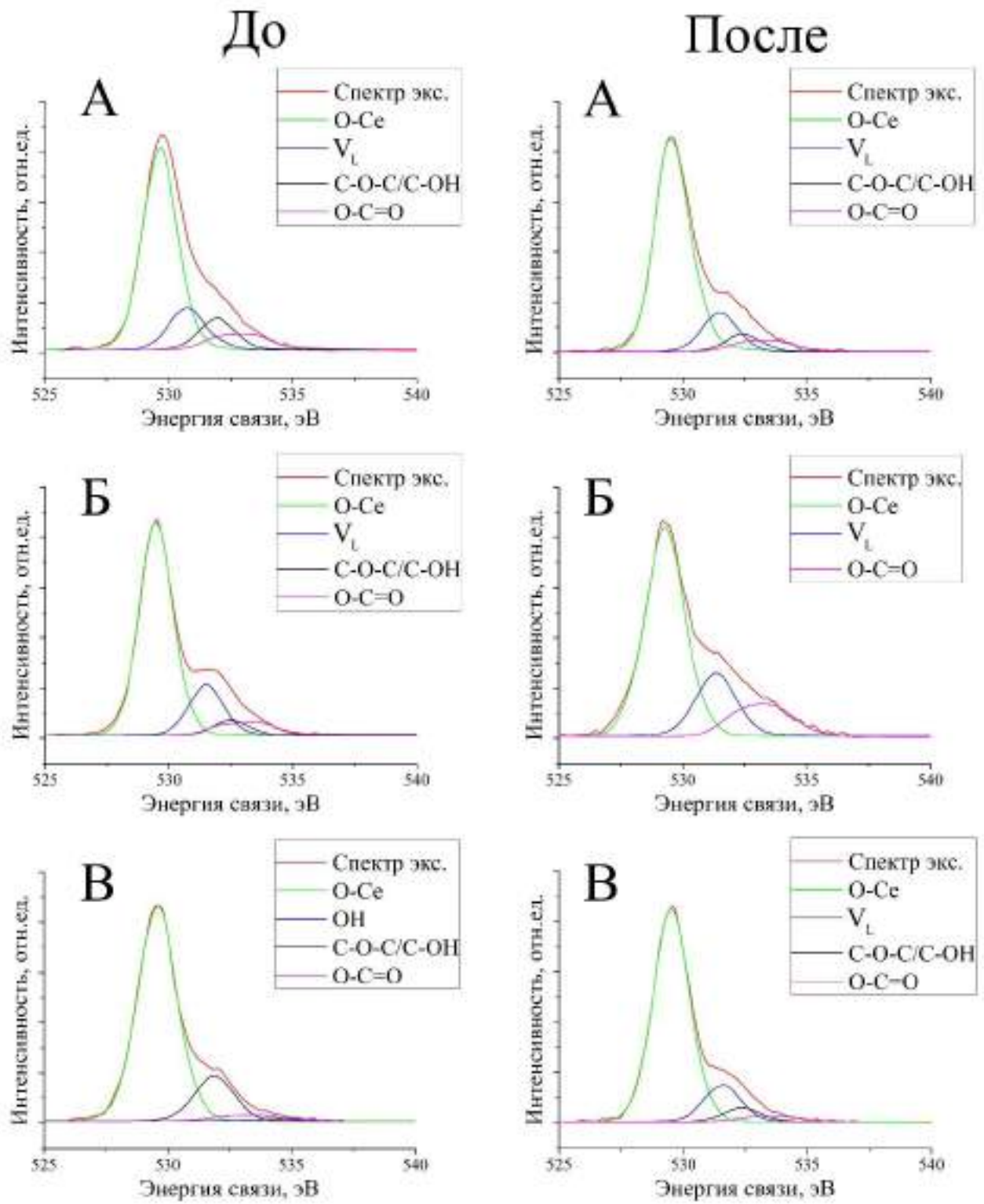


Рисунок 3.14 – РФЭС спектры уровня O1s,  
 полученные до проведения реакции и после, образцов:  
 А –  $\text{CeO}_{2\text{гидр}}$ ; Б –  $\text{CeO}_{2\text{карб}}$ ; В –  $\text{CeO}_{2\text{щав}}$  ( $V_L$  – кислородная вакансия)

Также следует отметить большую роль морфологии частиц носителя. Активность образцов  $\text{CeO}_{2\text{карб}}$  и  $\text{CeO}_{2\text{щав}}$ , которые представлены частицами пластинчатой формы, выше активности образца  $\text{CeO}_{2\text{гидр}}$ , форма частиц которого близка к сферической. В случае пластинчатых частиц  $\text{CeO}_2$ , наблюдается доминирование кристаллографических фasetов {110} на поверхности. Эти грани известны своей способностью обеспечивать значительную подвижность кислорода в кристаллической решетке.

Однако для  $\text{CeO}_{2\text{карб}}$  наблюдается снижение содержания ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и слабосвязанных поверхностных форм кислорода после проведения каталитических испытаний, что приводит к уменьшению каталитической активности. Что является следствием низкой термической устойчивости. Так, в течение 6 часов работы наблюдается сильное снижение удельной поверхности до  $24,6 \text{ м}^2/\text{г}$  вследствие спекания образца даже при относительно невысоких температурах эксплуатации, что является существенным недостатком.

Для катализатора  $\text{CeO}_{2\text{щав}}$ , напротив, характерна высокая стабильность. Активность образца не претерпевает изменений в течение 10 циклов работы. Вероятной причиной этого является наличие поликристаллических пластинок диоксида церия, что увеличивает устойчивость катализатора к термическим нагрузкам и тем самым обеспечивает его стабильность. Однако, благодаря более высокой доступности, легкости разложения и обеспечению более чистого продукта, без следов примесей, в частности углерода, а также способности гидроксида аммония формировать твердые растворы с более гомогенным распределением допантов в кристаллической решетке диоксида церия, в качестве осадителя рекомендован гидроксид аммония.

На основании результатов проведения каталитического тестирования образцов  $0,5\% \text{ PdO/CeO}_2$  в реакциях окисления CO и  $\text{CH}_4$  можно констатировать, что для получения нанесенных катализаторов целесообразно применять диоксид церия, синтезированный прямым методом с применением гидроксида аммония.

Для образца, описанного выше, были проведены исследования методом ПЭМ. Данный метод не позволил идентифицировать частицы нанесенного

компонента на поверхности носителя, что с одной стороны обусловлено диспергированием оксидов палладия на поверхности носителя, с другой – высокой плотностью диоксида церия, что затрудняет проведение исследований (рисунок 3.15).

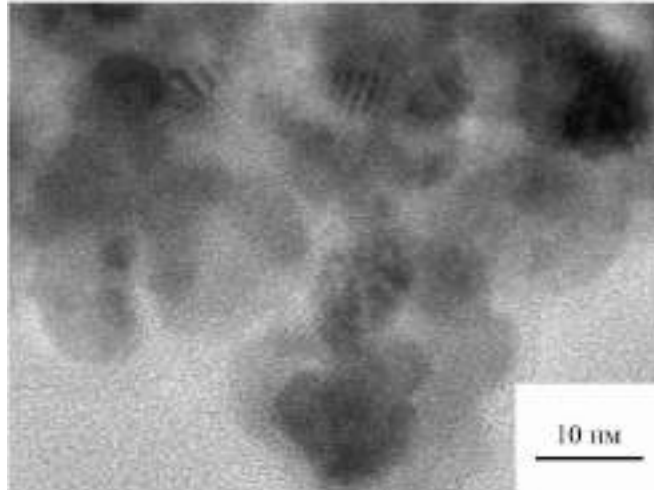


Рисунок 3.15 – Микрофотографии ПЭМ образца PdO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>

Результаты исследования химического состояния поверхности PdO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> представлены на рисунках 3.16 - 3.18.

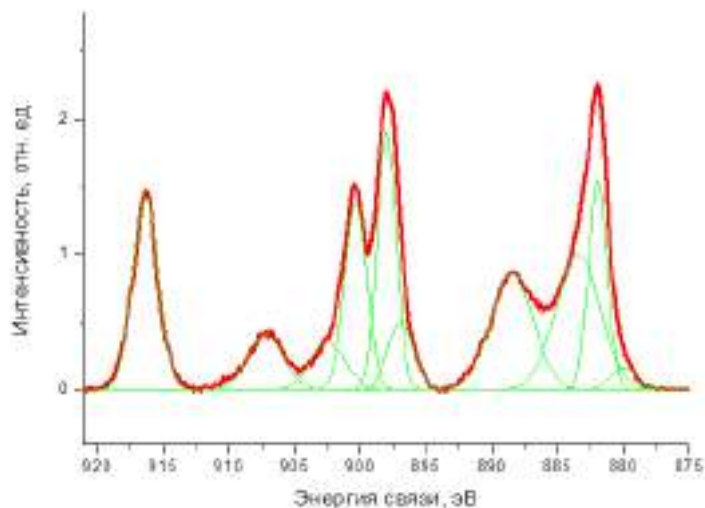


Рисунок 3.16 – РФЭ спектр Ce 3d образца PdO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>

Проведенная деконволюция спектров Ce3d показала наличие двух состояний Ce<sup>+3</sup> и Ce<sup>+4</sup>, что является характерным для диоксида церия. При разложении спектра выделено десять компонент, из которых состояние Ce<sup>+3</sup>

описано пиками  $v_0$ ,  $u_0$ ,  $v'$  и  $u''$ , а состояние  $Ce^{+4}$  –  $v$ ,  $u$ ,  $v''$ ,  $u''$ ,  $v'''$ ,  $u'''$ . На основании этого рассчитано отношение  $Ce^{+3}/Ce^{+4}$ , которое составляет 0,4.

На основании результатов деконволюции спектров O1s (рисунок 3.17) рассчитано соотношение  $(O_c+O_v)/(O_{L\ Ce} + O_{L\ Pd})$  до 0,46. Следует отметить, что величина этих величин существенно выше, чем для диоксида церия. Также обнаружен пик отвечающий за кислород в связанном состоянии с палладием.

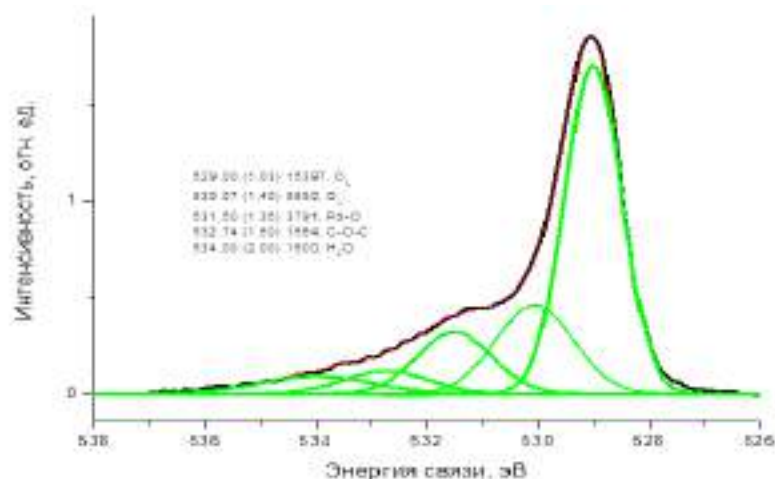


Рисунок 3.17 – РФЭ спектр O 1s образца PdO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>

Спектр высокого разрешения Pd 3d (рисунок 3.18) содержит дублет линий  $3d_{5/2}$  (~ 337,6 эВ) и  $3d_{3/2}$  (~ 342,7 эВ). Разложение на компоненты позволило установить, что палладий присутствует на поверхности в виде двух состояний PdO ( $E_{св}$  337,5 эВ) ~ 60% и PdO<sub>2</sub> ( $E_{св}$  338,8 эВ) ~ 40%.

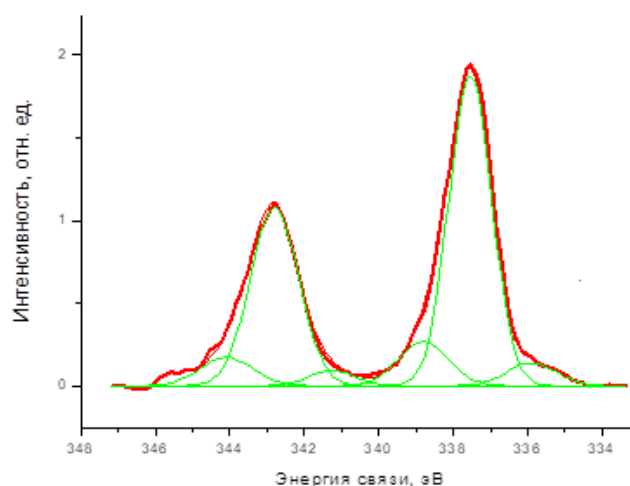


Рисунок 3.18 – РФЭ спектр Pd 3d образца PdO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>

### 3.3. Выводы главы 3

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о влиянии химической предыстории диоксида церия на его каталитические свойства.

1. Для получения диоксида церия методом осаждения рекомендуется использовать прямое осаждение, что, по-видимому, обусловлено наличием на поверхности большего количества ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , оказывающих положительное влияние на каталитическую активность.

2. Сравнительный анализ каталитической активности образцов  $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$  в реакциях окисления  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  показал наличие различий между образцами, носитель которых синтезирован методами обратного и прямого осаждения.

3. Наиболее высокая каталитическая активность характерна для образца диоксида церия, синтезированного с применением карбоната аммония, в качестве осадителя, что обусловлено, согласно результатам РФЭС, высоким содержанием ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и высокоактивных поверхностных форм кислорода. Однако данный образец не обладает термической стабильностью, что приводит к деградации удельной поверхности и значительному уменьшению содержания ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и высокоактивных поверхностных форм кислорода.

## ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ce-Mn -O В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO И CH<sub>4</sub>

Системы состава CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> обладают каталитической активностью в таких процессах, как окисление CO, углеводородов, летучих органических соединений, сажи, селективного окисления CO в токе H<sub>2</sub> (PROX-процесс), восстановления NO аммиаком, дожигания сажи и др. [198, 42, 137]. Каталитическая активность данных систем обусловлена легкостью редокс-переходов Mn<sup>+2</sup>/Mn<sup>+3</sup>, Mn<sup>+3</sup>/Mn<sup>+4</sup>, наличием высокоподвижных форм поверхностного кислорода [199]. Допирование диоксида церия ионами марганца позволяет существенно повысить каталитическую активность. В результате допирования образуются твердые растворы замещения на основе кристаллической решетки диоксида церия. Несмотря на многочисленные исследования в данной области по-прежнему остаются открытыми вопросы о границах формирования твердых растворов Ce<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>, их термической стабильности и каталитической активности.

### 4.1. Бикомпонентная композиция CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> и ее каталитическая активность в реакциях окисления CO и CH<sub>4</sub>

Согласно результатам литературного поиска, наиболее существенное влияние на формирование твердого раствора Ce<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> оказывают такие факторы, как мольное соотношение Mn:Ce и режим проведения термической обработки (температура и продолжительность прокаливании). В литературных источниках имеются неоднозначные данные о соотношении Mn:Ce, при котором наблюдается образование однофазного продукта. Так, в работе [200] образование твердого раствора наблюдали при мольной доле Mn не более 0,3. Однако исследования авторов [201, 202] указывают на формирование твердого раствора и при соотношении Mn/(Mn+Ce) = 0,5. Образование твердого раствора состава CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> по данным РФА при осаждении гидроксидом

аммония происходит на 100 % (прокаливание материалов при температуре 600 °С) [201, 202]. В случае с применением карбоната аммония – только на 87 %, а при использовании щавелевой кислоты в качестве осадителя на 83 % [201, 202]. Наблюдаемое различие обусловлено формированием частиц различной морфологии. Ранее в РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов (ТНВиЭП) были проведены исследования формирования и свойств твердых растворов на основе диоксида церия, допированного марганцем при использовании в качестве осадителя пероксид водорода, оксалат и карбонат аммония. Результаты исследования представлены в работе [185], в основном были рассмотрены системы, полученные разложением пероксосоединений марганца и церия, однако не были затронуты системы, полученные разложением гидроксосоединений соответствующих элементов. В связи с большей доступностью, низкой стоимостью, и более высокой безопасностью, а также исходя из результатов литературных исследований, целесообразным и актуальным для получения катализатора с соотношением Mn:Ce = 1:1 является применение в качестве осадителя гидроксида аммония (водного раствора аммиака). Тем самым в дальнейшем представлены результаты исследования систем CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>, полученных в результате разложения гидроксосоединений, которые были синтезированы с применением в качестве осадителя гидроксида аммония.

На рисунке 4.1 представлены результаты исследований фазового состава образцов бикомпонентной системы CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> (соотношение Mn:Ce = 1:1), полученных совместным осаждением гидроксосоединений церия и марганца, с дальнейшим терморазложением при вариации температуры прокаливания. При температуре прокаливания 400 °С и 500 °С происходит образование рентгеноаморфных систем, что делает невозможным идентификацию соединений методом РФА.



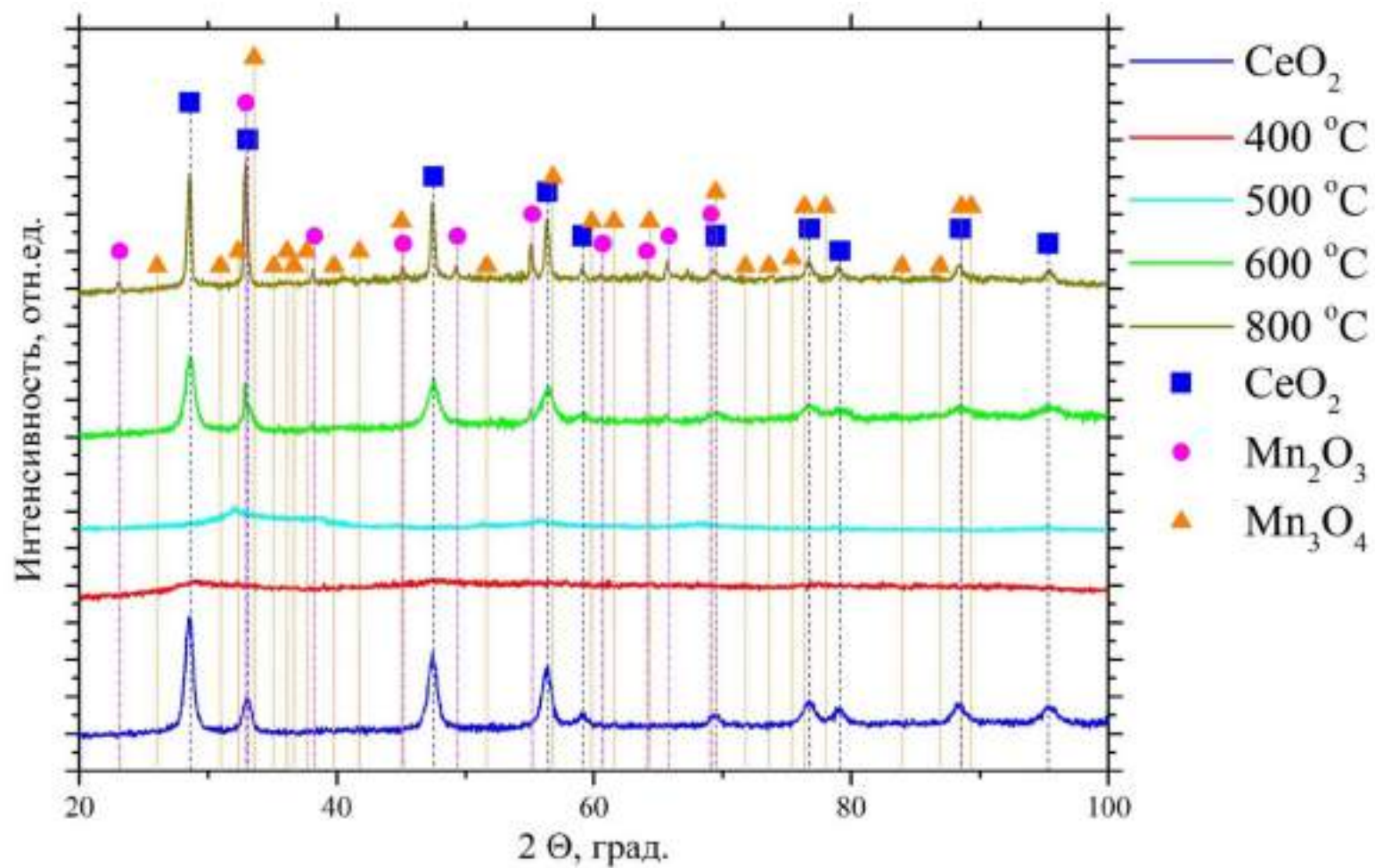


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы образцов CeO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> (соотношение Ce:Mn = 1:1), прокаленных при различных температурах: 400, 500, 600 и 800 °C при продолжительности прокаливания 2 ч

На спектре РФА образца, прокаленного при температуре 600 °С, обнаружены рефлексы, соответствующие кристаллографическим граням решетки диоксида церия (цереанит) и отсутствие рефлексов собственных соединениям марганца и кислорода. На основании этого можно выдвинуть гипотезу о формировании твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ . При этом наблюдается высокое соотношение сигнал/шум, что является косвенным признаком наличия рентгеноаморфной фазы, в состав которой предположительно входят высокодисперсные оксиды марганца  $\text{MnO}_x$  [185]. Для выяснения верности данного предположения температуру прокаливания увеличили до 800 °С. При повышении температуры прокаливания протекает кристаллизация рентгеноаморфных фаз, о чем свидетельствует появление рефлексов, соответствующих  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $2\theta = 18^\circ; 29^\circ; 32.5^\circ; 60^\circ; 64^\circ$ ) и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 23^\circ; 38^\circ; 66^\circ$ ). Известно, что увеличение продолжительности прокаливания способствует повышению содержания ионов Mn в твердом растворе  $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  в результате усиления термодиффузионных процессов [185]. Так, при увеличении продолжительности прокаливания до 8 ч происходит формирование многофазной системы, в состав которой, согласно результатам рентгенофазового анализа, входят твердый раствор, имеющий кубическую решетку  $\text{CeO}_2$ , а также  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (рисунок 4.2). На основании рентгенофазного анализа были рассчитаны кристаллографические параметры полученных фаз (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Фазовый состав  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  (температура прокаливания 600°С, продолжительность 8 ч)

<b>CeO<sub>2</sub>(куб.)</b>			<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(тетрагон.)</b>				<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(куб.)</b>		
a, Å	ОКР, нм	% мол.	a, Å	c, Å	ОКР, нм	% мол.	a, Å	ОКР, нм	% мол.
5,498	10	70	5,792	9,470	88	22	9,417	162	8

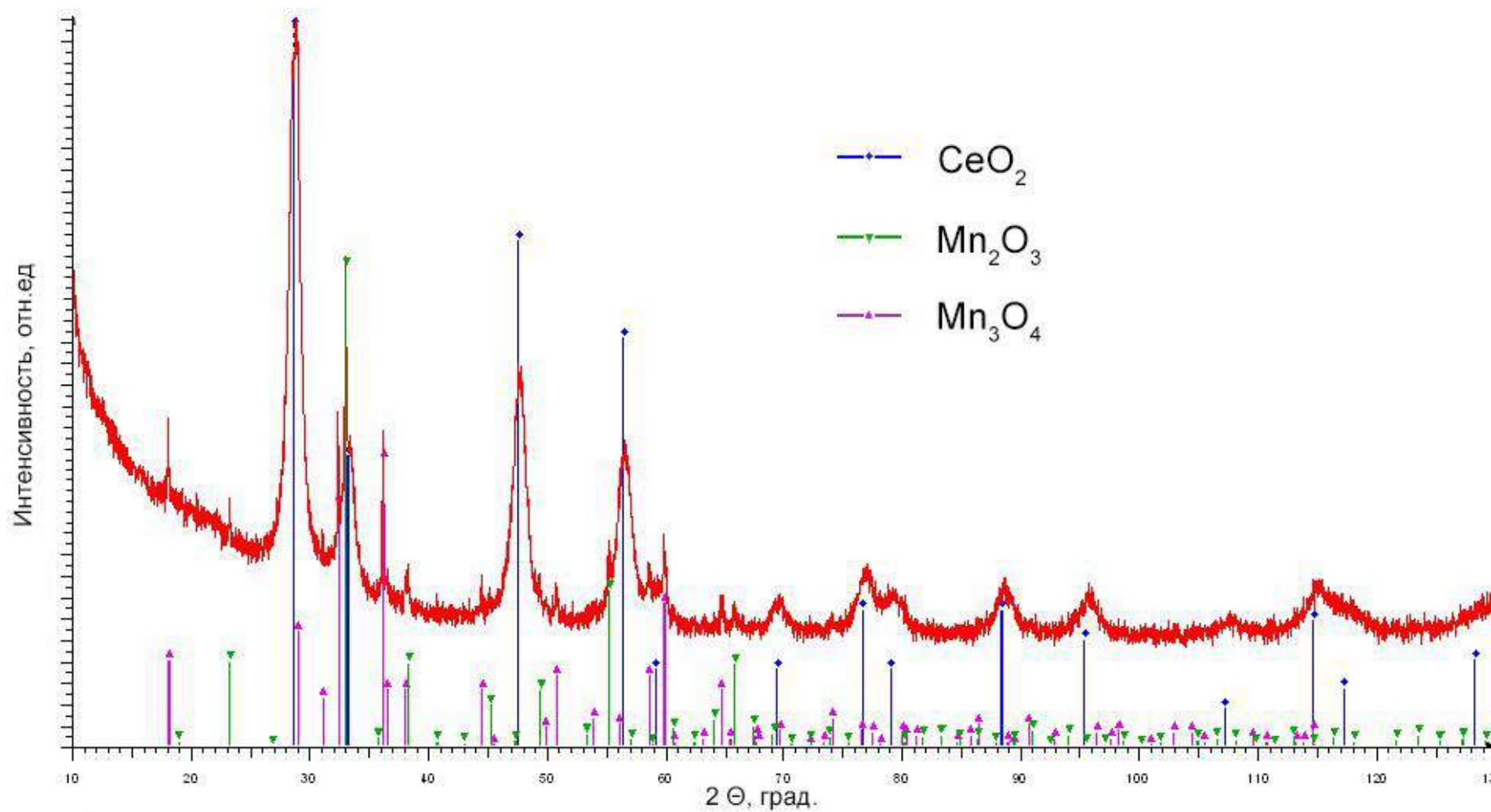


Рисунок 4.2 – Рентгенограмма образца  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  (содержание Mn = 50 %) (температура прокаливания  $600^\circ\text{C}$ , продолжительность 8 ч)

Сопоставительный анализ дифрактограмм (Рисунок 4.3) позволяет констатировать, что образование монофазного продукта – флюоритоподобного твердого раствора наблюдается при содержании Mn ~ 20 мол. %, выше данного содержания обнаруживаются рефлексы соответствующие соединениям марганца. Можно считать достоверным образование твердых растворов  $\text{Ce}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ , о чем свидетельствуют проведенные исследования методом рентгеновской дифракции, результаты которых представлены на рисунке 4.3.

Синтезированные образцы обладают мезопористой структурой, о чем свидетельствует наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса на кривых адсорбции-десорбции азота (рисунок 4.4 и 4.5). Следует отметить, что по форме петли гистерезиса изотерма адсорбции-десорбции твердых растворов  $\text{Ce}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  близка типу H1 по классификации ИЮПАК, свойственных материалам с корпускулярной структурой, образованной сферическими частицами с узким распределением по размерам [178]. В то время как для  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  наблюдается изотерма с петлей гистерезиса типа H3, которая свидетельствует о наличии щелевидных пор или пор, образованных параллельными пластинами [186], что характерно для плоскопараллельных частиц. Полученный результат согласуется с данными проведенных исследований методом ПЭМ (рисунок 4.6). Частицы твердого раствора имеют форму близкую к сферической, размер которых составляет 7-9 нм. Для композиции  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  характерно присутствие не только сферических частиц твердого раствора, но и пластинчатых агломератов кислородсодержащих соединений марганца.

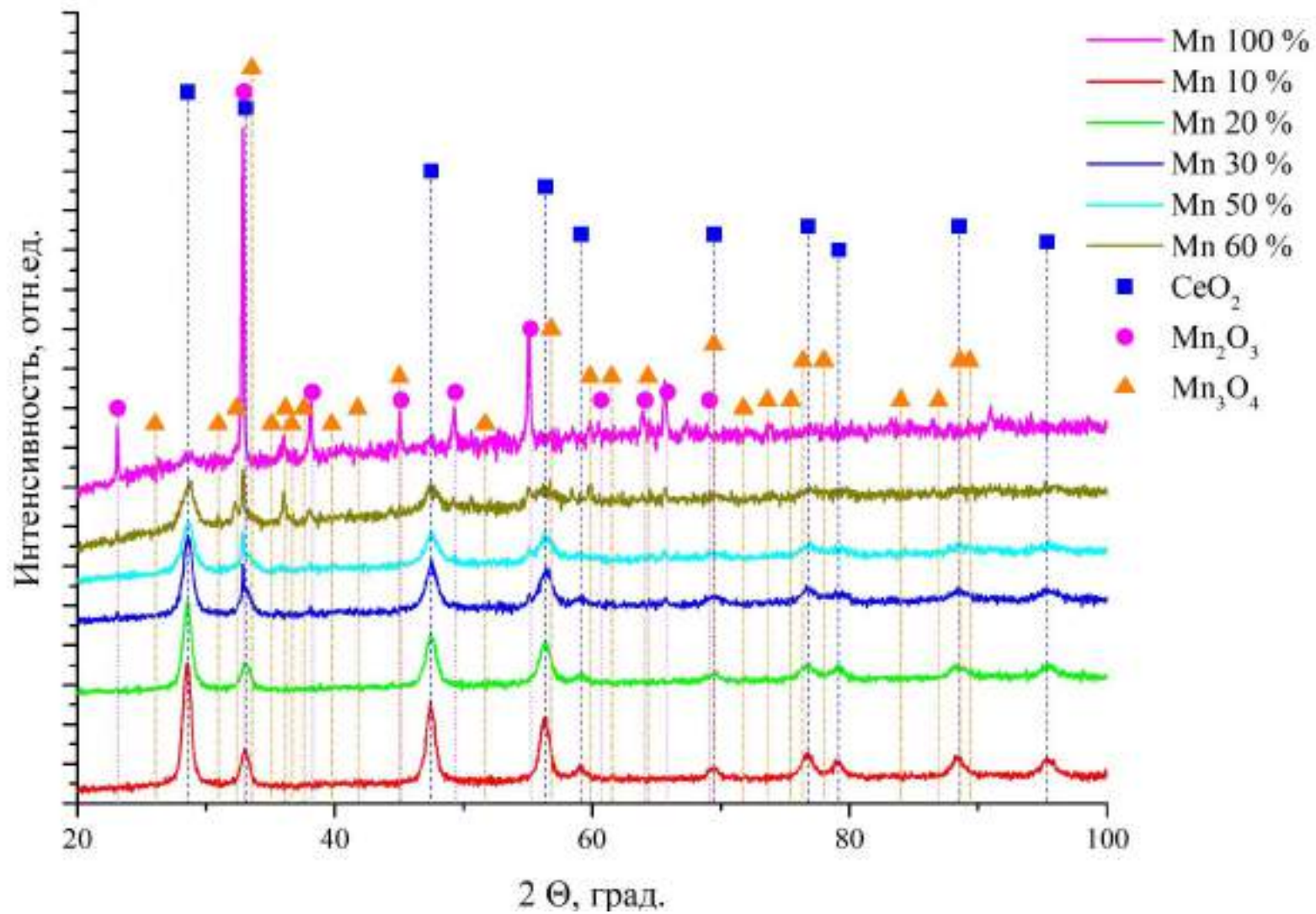


Рисунок 4.3 – Рентгенограмма образцов  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  с различным мольным содержанием Mn (температура прокаливания  $600^\circ\text{C}$ , продолжительность 2ч)

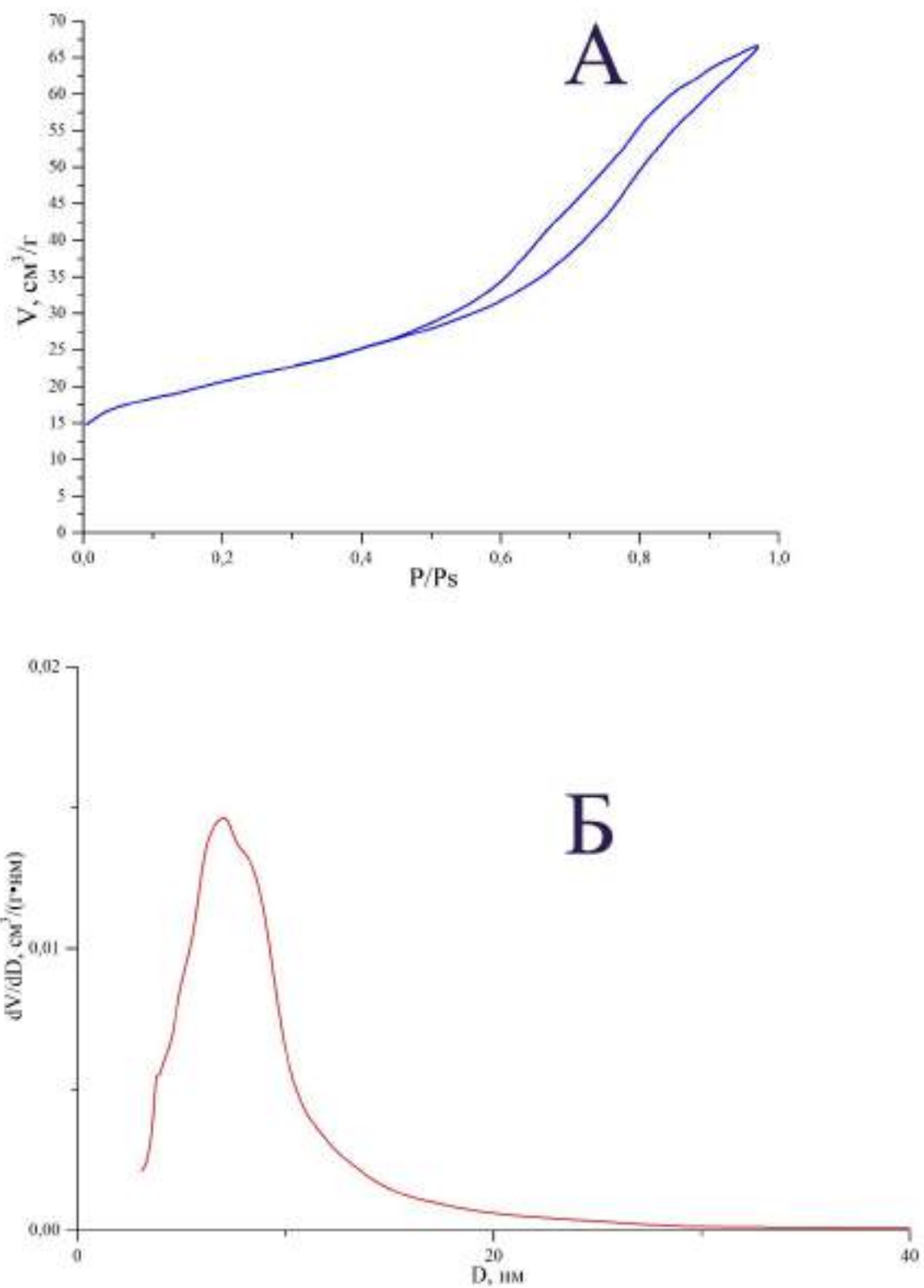


Рисунок 4.4 – Изотерма адсорбции-десорбции азота  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  (А) и распределение пор по размерам (Б)

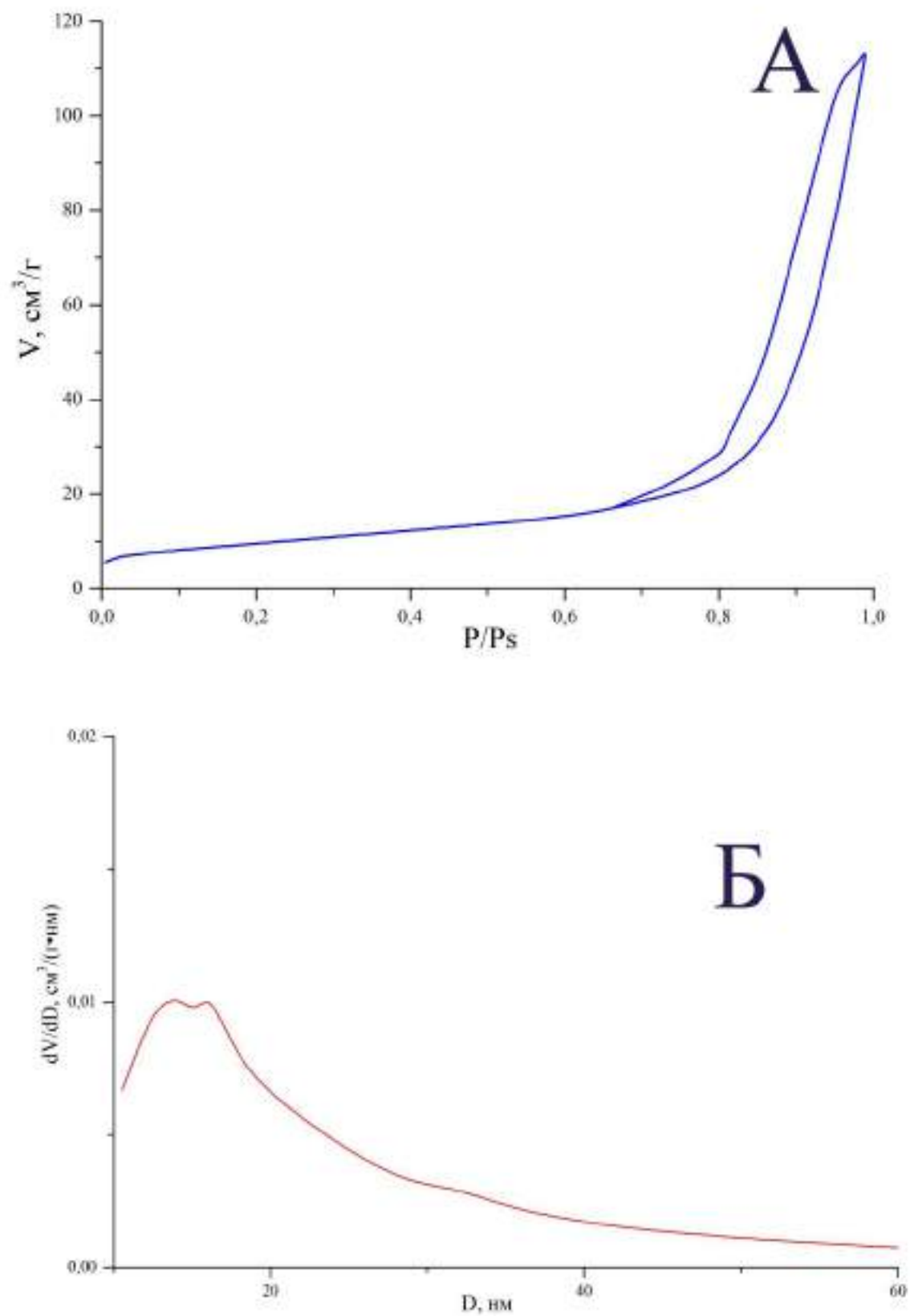


Рисунок 4.5 – Изотерма адсорбции-десорбции азота  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  (А) и распределение пор по размерам (Б)



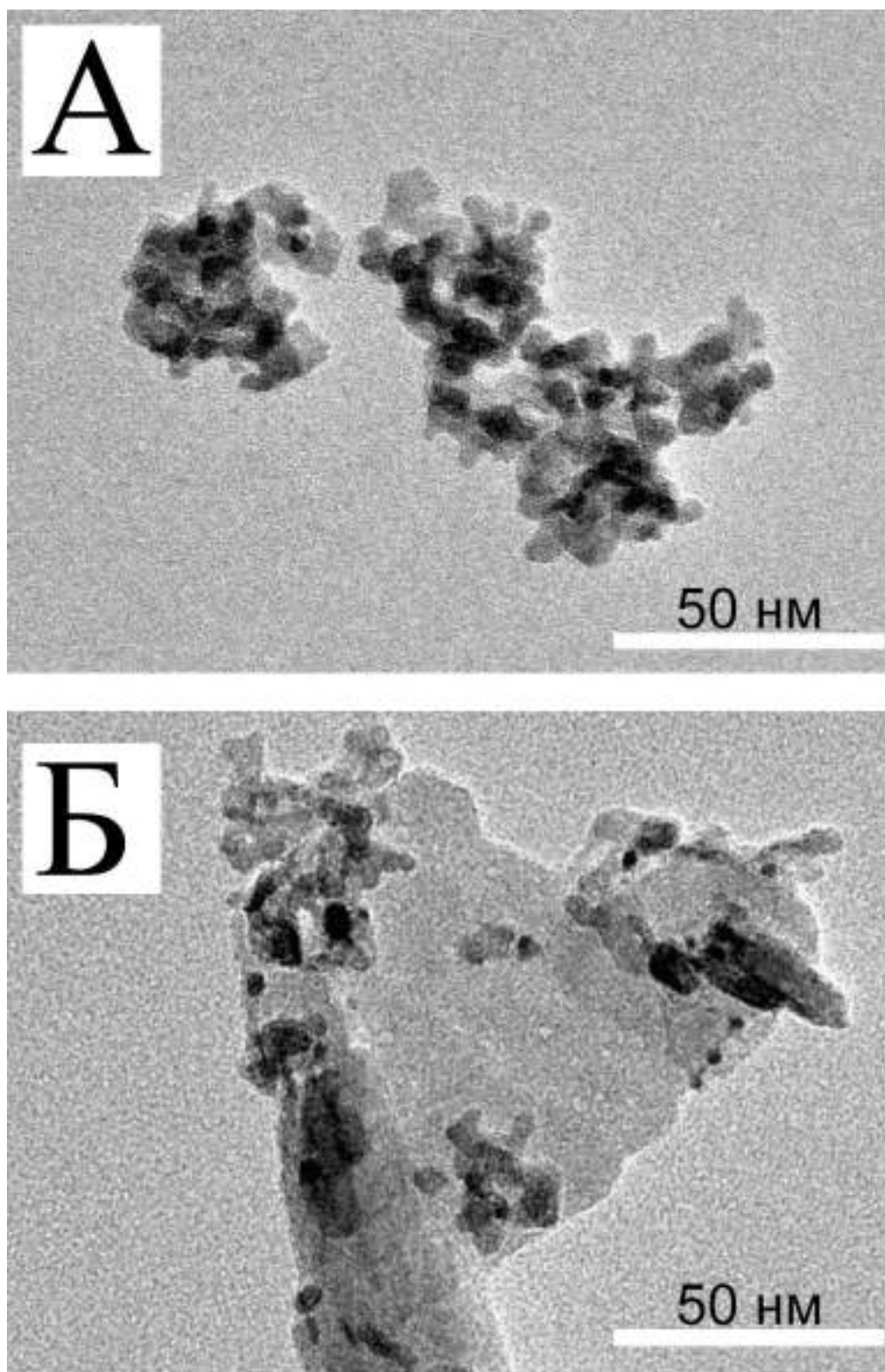


Рисунок 4.6 – Микроснимок ПЭМ синтезированных образцов:

А -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ , Б -  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$



Образование твердых растворов  $\text{Ce}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  сопровождается развитием удельной поверхности и увеличением объема пор. Так, удельная поверхность  $\text{Ce}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  составляет 66 м<sup>2</sup>/г и 68 м<sup>2</sup>/г соответственно, в то время как удельная поверхность диоксида церия - 56 м<sup>2</sup>/г. Аналогичная тенденция наблюдается и для общего объема пор образцов (таблица 4.2). Наблюдаемый эффект обусловлен формированием твердых растворов. Удельная поверхность образца  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  существенно ниже и составляет 33 м<sup>2</sup>/г, что обусловлено присутствием крупных пластинчатых частиц оксидов марганца.

Таблица 4.2 - Текстуальные характеристики и каталитическая активность твердых растворов  $\text{Ce}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$

Состав катализатора	Параметр решетки, а, Å	Размер частиц ПЭМ, нм	Удельная поверхность $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	Температура окисления $\text{CO}^*$ , °С		Температура окисления $\text{CH}_4^{**}$ , °С	
					T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>
$\text{CeO}_2$	5,411	10 - 15	53	0,075	175	343	465	535
$\text{Ce}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$	5,405	8 - 10	66	0,086	152	278	415	495
$\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$	5,397	8 - 10	71	0,096	145	253	395	453

\*Модельная смесь:  $\text{CO}$  – 1 об. %;  $\text{O}_2$  – 8 об. %;  $\text{N}_2$  – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), объемная скорость газовой смеси 10000 ч<sup>-1</sup>, при этом масса катализатора составляла 0,3 г.

\*\* Модельная смесь:  $\text{CH}_4$  – 1 об. %;  $\text{O}_2$  – 8 об. %;  $\text{N}_2$  – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), масса катализатора – 1 г. Объемная скорость газовой смеси 2500 ч<sup>-1</sup>.

Как видно из результатов измерения каталитической активности синтезированных образцов в реакциях окисления  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  (таблица 4.2), образец  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  проявляет более высокую каталитическую активность в реакции окисления  $\text{CO}$ , что связано с образованием на поверхности катализатора большего количества активных центров, участвующих в протекающем окислительном процессе  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$  и  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ , а также появлением в результате допирования диоксида церия дополнительного количества анионных вакансий.

## 4.2. Каталитическая активность высокодисперсных композиций PdO/Ce<sub>0.80</sub>Mn<sub>0.20</sub>O<sub>2-δ</sub> и PdO/ Ce<sub>0.80</sub>Mn<sub>0.15</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub>, где М – Cu, Вi в реакции полного окисления метана

Одной из актуальных проблем современности является загрязнение атмосферы продуктами антропогенной деятельности человека, к которым относятся газовые выбросы промышленности и автотранспорта. Для предотвращения этой проблемы предлагается использование различных «зеленых» видов топлива, например, метана<sup>1</sup>. Существенным недостатком является высокий парниковый эффект, превышающий таковой для диоксида углерода в 10-11 раз [203], что вызывает необходимость исключения попадания в атмосферу следов метана при его использовании в различных производственных процессах и в автомобильных двигателях<sup>1</sup>. Особое место в решении этой проблемы принадлежит беспламенному сжиганию метана в присутствии катализаторов на основе благородных металлов (MO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где М – Pd, Pt) и сложнооксидных композиций [204]. Преимуществом палладийсодержащих катализаторов является их высокая активность, недостатком - низкая термическая устойчивость<sup>1</sup>. Решением этой проблемы могло быть применение в качестве носителя церийсодержащих флюоритоподобных твердых растворов, что позволяет повысить каталитическую активность, снизить температуру проведения процесса, и тем самым увеличить срок эксплуатации катализатора [204]. Представляет интерес бикомпонентная система CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>, обладающая высокой активностью в реакциях окисления CO и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, толуола и формалина, селективного окисления CO в токе H<sub>2</sub> (PROX-процесс), восстановления NO аммиаком, дожигания сажи [205]. С целью дополнительного повышения активности целесообразно

---

<sup>1</sup> Каталитическая активность высокодисперсных композиций PdO/Mn<sub>0.20</sub>Ce<sub>0.80</sub>O<sub>2-δ</sub> и PdO/M<sub>0.05</sub>Mn<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.80</sub>O<sub>2-δ</sub>, где М - Cu, Вi, в реакции полного окисления метана / Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов, Е. А. Симакина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 2. – С. 162-168. – DOI 10.31857/S0044461823020044.

проводить допирование вышеуказанных материалов ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{V}^{3+}$  [206 - 209].

Согласно результатам исследований, проведенных методом рентгеновской дифракции (рисунок 4.7), синтезированные образцы обладают флюоритоподобной кристаллической решеткой, о чем свидетельствует наличие рефлексов 28.5, 33.1, 47.5, 56.3, 59.1, 69.4 и 76.7, соответствующих кристаллографическим граням (111), (200), (220), (311), (222), (400) и (331) диоксида церия. На рентгенограмме не наблюдается пиков, которые можно было бы отнести к соединениям марганца, меди или висмута (рисунок 4.7). Причиной этого является формирование твердых растворов замещения на основе кубической решетки диоксида церия, на что указывает смещение рефлекса в область больших углов и уменьшение величины параметра кристаллической решетки<sup>1</sup>. Так, для образцов  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  величина параметра решетки составляет 5,409 и 5,402 Å соответственно, что меньше такого для чистого диоксида церия 5,412 Å. Наблюдаемое уменьшение обусловлено замещением в кристаллической решетке диоксида церия ионов церия ионами марганца и меди, имеющих меньший ионный радиус:  $\text{Mn}^{3+}$  – 0,7 Å (по Белову-Бокию),  $\text{Cu}^{2+}$  – 0,8 Å относительно ионного радиуса  $\text{Ce}^{4+}$  0,88 Å<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Каталитическая активность высокодисперсных композиций  $\text{PdO}/\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{PdO}/\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$ , где М - Cu, V, в реакции полного окисления метана / Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов, Е. А. Симакина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 2. – С. 162-168. – DOI 10.31857/S0044461823020044.

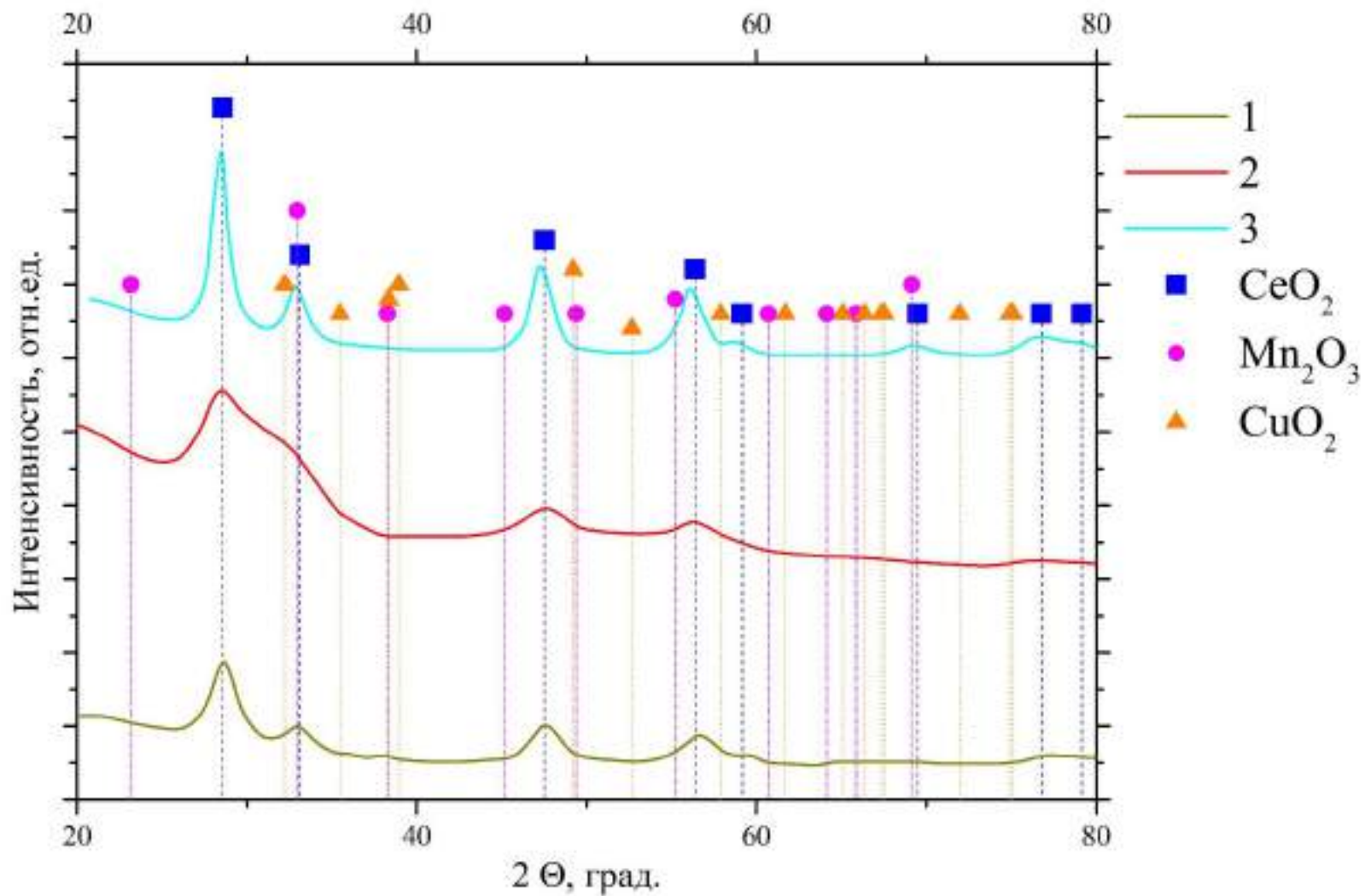


Рисунок 4.7 – Рентгенограммы синтезированных материалов:

1 -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ , 2 -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ , 3 -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$

Следует отметить, что образование твердых растворов на основе диоксида церия допированного медью приводит к образованию аморфизированных структур, что в значительной мере выражено для медьсодержащего образца (кривая 2, рисунок 4.7) и является характерным для подобных систем<sup>1</sup> [207, 208].

Наблюдаемое увеличение параметра решетки висмутсодержащего образца (5,412 Å) относительно  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$  (5,409 Å) обусловлено большим размером ионного радиуса  $\text{Bi}^{3+}$  (1,20 Å) по сравнению с  $\text{Mn}^{3+}$  – 0,7 Å,  $\text{Cu}^{2+}$  – 0,8 Å и  $\text{Ce}^{4+}$  – 0,88 Å, что приводит к расширению межплоскостного расстояния и, следовательно, к увеличению параметра решетки [13].

В результате допирования диоксида церия ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  происходит уменьшение области когерентного рассеяния до 11-15 нм относительно таковой для чистого диоксида церия (19 нм), что связано с их частичной сегрегацией на поверхности, сопровождающейся возникновением межфазных границ, ограничением роста частиц и повышением дисперсности системы [210]. Для образца  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  расчет ОКР провести не удалось вследствие образования аморфизированной структуры<sup>1</sup>.

Для палладийсодержащих образцов не наблюдалось появления рефлексов, характерных для соединений палладия, что, по-видимому, обусловлено ограниченностью метода рентгеновской дифракции для исследования высокодисперсной фазы металла на матрице частиц оксидов<sup>1</sup>.

По данным ПЭМ образцы обладают сильно агломерированной структурой, что является характерным для материалов, полученных соосаждением в водной среде (рисунок 4.8). Частицы имеют форму, близкую к сферической, средний размер составляет  $12 \pm 2$  нм. На поверхности нанесенных композиций не отмечено присутствия частиц палладийсодержащих соединений<sup>1</sup>. Полученный результат обусловлен как высокой плотностью церийсодержащих материалов, затрудняющих проведение исследований, так и формированием структур,

---

<sup>1</sup> Каталитическая активность высокодисперсных композиций  $\text{PdO}/\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{PdO}/\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$ , где М - Cu, Bi, в реакции полного окисления метана / Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов, Е. А. Симакина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 2. – С. 162-168. – DOI 10.31857/S0044461823020044.

недетектируемых методом ПЭМ, в частности твердого раствора  $\text{Ce}_x\text{Pd}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  [184].

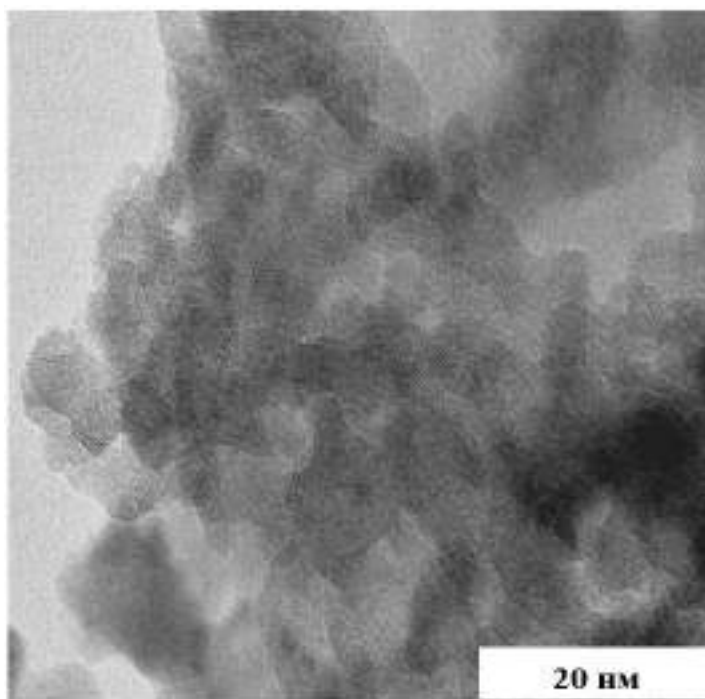


Рисунок 4.8 – Микрофотография ПЭМ образца  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$

Синтезированные материалы обладают мезопористой структурой, о чем свидетельствует наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции азота, приведенных на рисунке 4.9. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов относятся к изотермам IV типа по номенклатуре ИЮПАК. Допирование твердого раствора  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  ионами  $\text{Cu}^{2+}$  приводит к небольшому увеличению удельной поверхности с  $71 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $78 \text{ м}^2/\text{г}$ , что, очевидно, связано с повышением дефектности материала. Величина удельной поверхности образца  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Vi}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  составляет  $65 \text{ м}^2/\text{г}$ , что, вероятно, обусловлено формированием более совершенной структуры, на что также указывает наличие четких рефлексов на рентгенограмме (рисунок 4.8). Образцы характеризуются мономодальным распределением пор по размерам (рисунок 4.10). Преобладающий диаметр пор для исследованных материалов составляет  $3,63\text{-}3,73 \text{ нм}$ . Наибольший объем пор ( $0,120 \text{ см}^3/\text{г}$ ) наблюдается для медьсодержащей композиции.

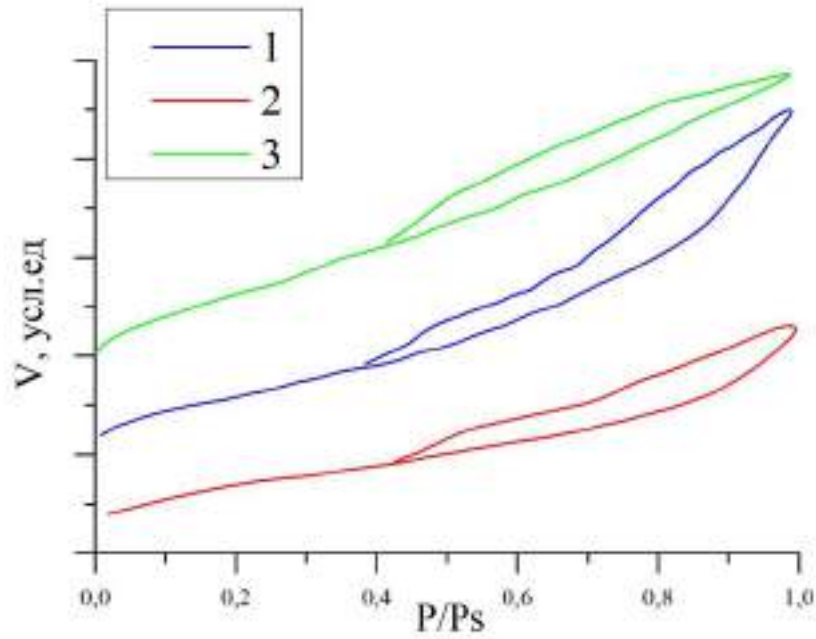


Рисунок 4.9 – Изотермы адсорбции – десорбции азота синтезированных материалов: 1 -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ , 2 -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ , 3 -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$

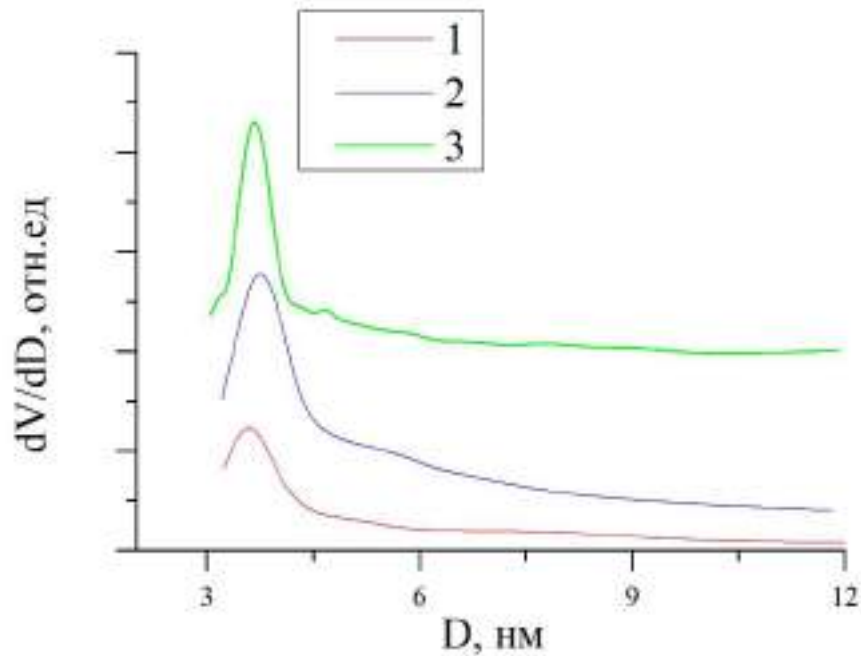


Рисунок 4.10 – Распределение пор по размерам для синтезированных материалов: 1 -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ , 2 -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ , 3 -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$

Импрегнирование палладия не вызывает существенных изменений в пористой структуре образца, наблюдается незначительное уменьшение величин удельной поверхности и пористости, что связано с частичным заполнением пор (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Текстульные характеристики и каталитическая активность в реакции окисления  $\text{CH}_4$  образцов  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , где Me – Cu, Bi<sup>1</sup>

Химический состав образца	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор, $V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	Температура окисления $\text{CH}_4^*$ , T, °C	
			$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
$\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$	71	0,098	519	635
$\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	78	0,120	508	620
$\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	65	0,101	572	675
$\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$	69	0,083	290	391
$\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	73	0,109	287	374
$\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	63	0,099	338	405
$\text{PdO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	181	0,489	452	503

\* Модельная смесь:  $\text{CH}_4$  – 1 об. %;  $\text{O}_2$  – 8 об. %;  $\text{N}_2$  – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), объемная скорость газовой смеси  $10000 \text{ ч}^{-1}$ , масса катализатора – 0,3 г.

На рисунке 4.11 представлены результаты исследования каталитической активности синтезированных композиций в реакции полного окисления метана. Для образцов  $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  характерно проявление высокой каталитической активности. Так, температура 50 %-ной конверсии составляет  $519 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $508 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно, а 90 %-ной –  $635 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $620 \text{ }^\circ\text{C}$ . В то время как для  $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_2$  наблюдается более высокая температура конверсии:  $T_{50\%}$  -  $572 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $T_{90\%}$  -  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Наблюдаемый эффект можно объяснить протеканием реакции по окислительно-восстановительному механизму Марса-Ван Кревелена и свойствами допантов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Каталитическая активность высокодисперсных композиций  $\text{PdO}/\text{Mn}_{0,20}\text{Ce}_{0,80}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{PdO}/\text{M}_{0,05}\text{Mn}_{0,15}\text{Ce}_{0,80}\text{O}_{2-\delta}$ , где М - Cu, Bi, в реакции полного окисления метана / Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов, Е. А. Симакина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 2. – С. 162-168. – DOI 10.31857/S0044461823020044.



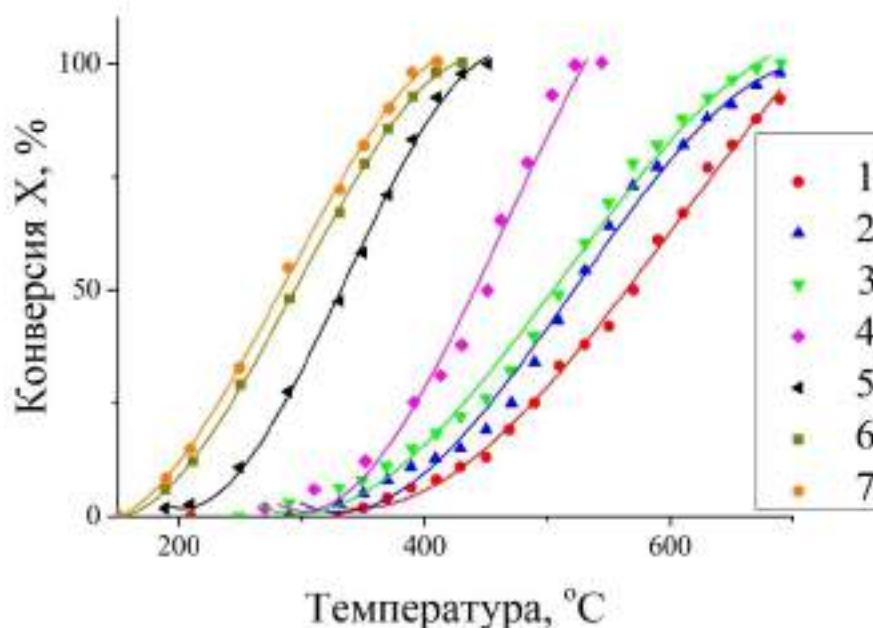


Рисунок 4.11 – Зависимость конверсии метана от температуры в присутствии катализаторов: 1 -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ , 2 -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ , 3 -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ , 4 -  $\text{PdO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 5 -  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ , 6 -  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ , 7 -  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$

В данном случае активной формой кислорода, принимающей участие в реакции окисления, является решеточный кислород, после удаления которого образуется анионная вакансия, и происходит восстановление активных центров, т.е. ионов металлов, входящих в состав катализатора. На второй стадии происходит восполнение молекулярным кислородом газовой фазы и реокисление активных центров [211]. Очевидно, наличие дополнительного количества анионных вакансий, возникающих в результате гетеровалентного допирования диоксида церия ионами Mn, Cu и Bi, приводит к увеличению адсорбции молекулярного кислорода на поверхности катализатора, что способствует повышению активности<sup>1</sup>. При этом при введении трехвалентных ионов в состав кристаллической решетки, в отличие от двухвалентных,

<sup>1</sup> Каталитическая активность высокодисперсных композиций  $\text{PdO}/\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{PdO}/\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$ , где М - Cu, Bi, в реакции полного окисления метана / Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов, Е. А. Симакина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 2. – С. 162-168. – DOI 10.31857/S0044461823020044.

образуется большее количество анионных вакансий [19]. Однако каталитические композиции  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  демонстрируют более высокую активность, что, очевидно, связано с наличием более легких редокс-переходов  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  по сравнению с таковым  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ . Так как медь с конфигурацией  $4s^13d^{10}$  легко участвует в редокс переходах, а висмут с конфигурацией  $6s^2 6p^3$  менее склонен проявлять данное свойство. К тому же широко известно, что медь проявляет высокую каталитическую активность в окислительных процессах [43, 57].

Импрегнирование на поверхность синтезированных композиций палладия снизило температуру конверсии более, чем на 200 °С. Катализаторы  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  имеют близкие значения температуры конверсии:  $T_{50\%}$  - 287 °С и 290 °С,  $T_{90\%}$  - 374 °С и 391 °С соответственно. Эти величины ниже аналогичных параметров для  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ :  $T_{50\%}$  - 338 °С,  $T_{90\%}$  - 405 °С. Активность синтезированных композиций превышает таковую для  $\text{PdO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_{50\%}$  - 452 °С,  $T_{90\%}$  - 503 °С). По-видимому, причиной этого является протекание реакции полного окисления метана на палладий-цериевых катализаторах по механизму Марса-Ван Кревелена [212]. В данном случае наличие высокоподвижного решеточного кислорода, образующегося в результате формирования твердых растворов, легкость редокс-переходов, анионные вакансии вносят существенный вклад в кинетику окисления метана. Также при использовании в качестве носителей церийсодержащих композиций, в отличие от  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ионы палладия могут замещать ионы церия в кристаллической решетке, образуя структуры типа твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Pd}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ , к тому же улучшается диспергируемость нанесенного компонента по поверхности катализатора, что способствует повышению активности [184]. Полученный результат демонстрирует

преимущество применения в качестве носителя сложнооксидных композиций  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ .<sup>1</sup>

Проведенные исследования показали, что катализаторы проявляют высокую активность в реакции полного окисления метана. Наиболее активной является трехкомпонентная композиция  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ , что, по-видимому, обусловлено легкими редокс-переходами  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$  в реакции полного окисления метана. Каталитическая активность синтезированных образцов 0,5%  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  и 0,5%  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  превосходит активность образца сравнения 0,5%  $\text{PdO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что демонстрирует целесообразность применения сложнооксидных композиций в качестве носителя активного компонента.

---

<sup>1</sup> Каталитическая активность высокодисперсных композиций  $\text{PdO}/\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{PdO}/\text{Mn}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$ , где М - Cu, V, в реакции полного окисления метана / Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов, Е. А. Симакина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 2. – С. 162-168. – DOI 10.31857/S0044461823020044.

### 4.3. Выводы главы 4

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Формирование бикомпонентных твердых растворов на основе кубической решетки диоксида церия в системе  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  при температуре прокаливания  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и продолжительности прокаливания 2 часа возможно при содержании Mn не более 20 мол. %.

2. Допирование диоксида церия ионами Mn, Cu и Vi сопровождается увеличением удельной поверхности и объема пор, что является следствием перестройки кристаллической структуры.

3. Синтезированные твердые растворы  $\text{Ce}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Vi}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  демонстрируют высокую активность в реакции окисления CO и  $\text{CH}_4$ .

4. Показано, что каталитическая активность  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  превосходит активность образца сравнения  $\text{PdO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что демонстрирует целесообразность применения синтезированных сложнооксидных композиций в качестве носителя активного компонента - палладия.

## ГЛАВА 5. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ce-Sn-O И Ce- Sn - Zr- O В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО И СН<sub>4</sub>

Перспективными каталитическими композициями являются флюоритоподобные твердые растворы  $Ce_xSn_{1-x}O_{2-\delta}$ . Для таких материалов характерна высокая каталитическая активность в процессах окислительного катализа, что обусловлено наличием редокс-переходов  $Ce^{+3}/Ce^{+4}$  и  $Sn^{+2}/Sn^{+4}$ , дефектов и анионных вакансий, формирующихся в результате формирования твердого раствора на основе кристаллической решетки диоксида церия [213]<sup>1</sup>. В связи с этим представляет интерес изучение возможности синтеза твердых растворов в водно-изопропанольной среде с использованием в качестве осадителя гидроксида аммония.

### 5.1. Синтез и каталитическая активность композиций CeO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> в реакциях окисления СО и СН<sub>4</sub>

На рисунке 5.1 представлены результаты исследования фазового состава образцов с различным содержанием Sn, проведенного методом рентгеновской дифракции. На рентгенограммах образцов, содержащих 5, 10 и 15 мол. % (кривые 1-3, рисунок 5.1) наблюдается наличие рефлексов, соответствующих только диоксиду церия. При увеличении содержания олова выше 15 % мольных происходит кристаллизация фазы диоксида олова, при равном или меньшем содержании, скорее всего формируются твердые растворы на базе кристаллической решетки диоксида церия флюоритового типа, с дальнейшим увеличением содержания олова наблюдается формирование диоксида олова. Стоит отметить, что согласно литературным данным с ростом содержания олова до 50 мол. % (без учета кислорода в расчете), при получении смешанного оксида при термическом разложении осадков образуются крупные частицы диоксида

<sup>1</sup> Синтез и каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов  $Ce_{0,9}Sn_{0,1}O_2$  и  $Ce_{0,8}Sn_{0,1}Zr_{0,1}O_2$  в реакции окисления СО / Е. А. Симакина, Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов [и др.] // Перспективные материалы. – 2023. – № 4. – С. 68-75. – DOI 10.30791/1028-978X-2023-4-68-75.

олова, которые провоцируют агломерацию частиц оксида церия, тем самым снижая удельную поверхность материала [185]. В связи с этим было принято решение ограничить область вариации концентрации олова 30 мол. %.

Образец  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_2$  был исследован методом дифракции электронов. На рисунке 5.2 представлены полученные данные и результаты их анализа. Дифракционная картина подтверждает, что материал обладает кристаллической структурой, что подтверждается наличием концентрических колец разной интенсивности расходящихся от центра. Кольца не сплошные, что указывает на то, что образец поликристаллический. Самые яркие номера 1, 2, 3 и 4 относятся к плоскостям (111), (200), (220) и (311), наиболее интенсивно первое кольцо (111), что характерно для диоксида церия, последующие кольца имеют тенденцию к снижению интенсивности, что также свойственно для диоксида церия.

Стоит отметить, что на дифракционной картине не обнаружены дополнительные кольца или рефлекссы, что говорит о высокой фазовой чистоте. Что подтверждает гипотезу о формировании твердого раствора и согласуется с данными, полученными методом РФА.

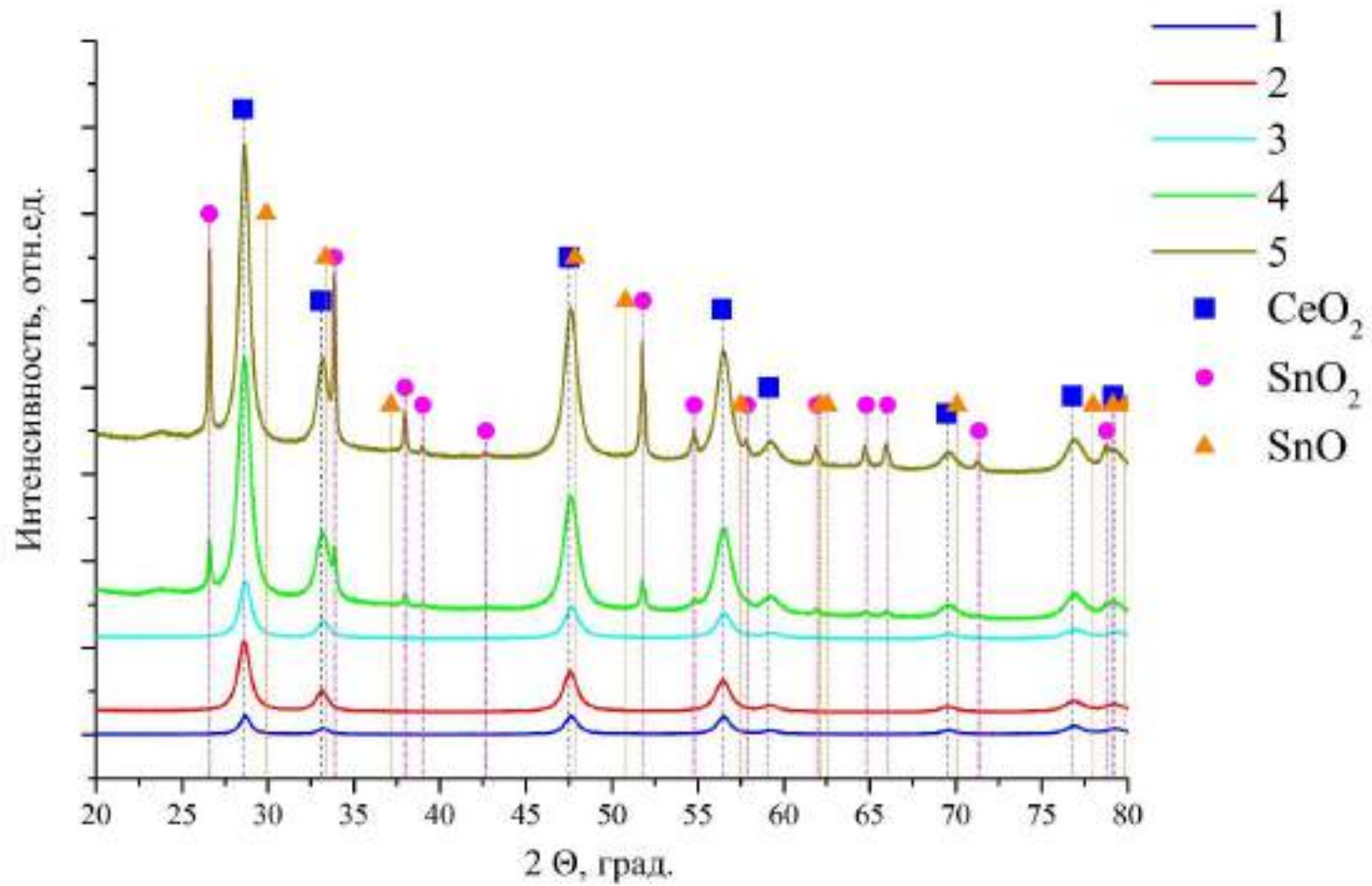


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы синтезированных образцов CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> с различным содержанием Sn, мол. %:

1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 30

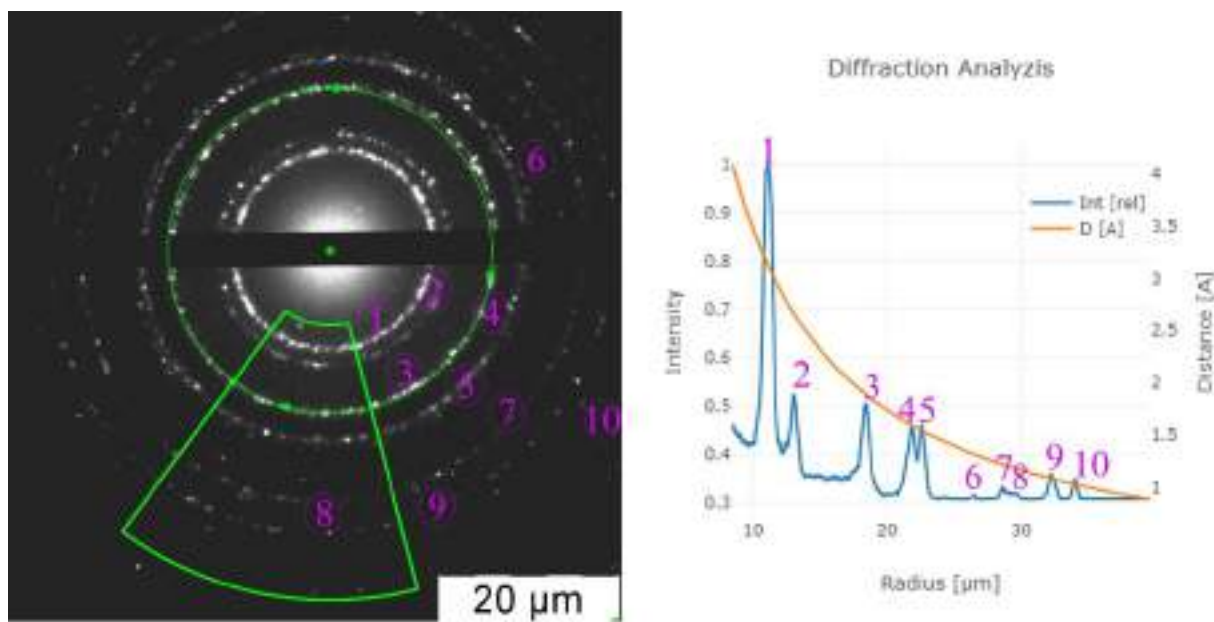


Рисунок 5.2 – Картина дифракции электронов на образце  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$

Согласно методике, описанной выше, были определены и рассчитаны радиусы колец дифракции, а также межплоскостное расстояние, полученные данные представлены на рисунке 5.2 и в таблице 5.1. По значениям радиусов дифракционных колец были посчитаны соотношения первых четырех (таблица 5.1). Как мы видим, значение соотношений радиусов дифракционных колец соответствует значениям для кубической решетки, с учетом погрешности расчетов, что подтверждает наличие кубической решетки для синтезированного образца. По полученным значениям радиусов дифракционных колец был произведен расчет межплоскостных расстояний.

Для расчета параметра решетки была использована формула применимая к материалам с кубической решеткой, расчет вели по значениям, соответствующим плоскости (111), как наиболее интенсивной. Расчетное значение параметра  $a$  для образца  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$  составило  $5,380 \text{ \AA}$ , что значительно ниже чем для чистого диоксида церия  $5,412 \text{ \AA}$ . Согласно данным РФА параметр решетки  $a$  образцов  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ , где содержание  $\text{Sn} \leq 15$  мол.%, составляет  $5,395$  ( $\text{Ce}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_2$ )  $\div$   $5,404$  ( $\text{Ce}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ )  $\text{ \AA}$ , с учетом данных ДЭ можно сказать, что в ходе допирования диоксида церия ионами олова путем замещения церия в кристаллической решетке, происходит уменьшение



параметра, за счет компрессии решетки, вызванной замещением иона большего радиуса меньшим радиусом (ионный радиус иона церия 0,88 Å, олова 0,67 Å)[185].

Таблица 5.1 – Результаты исследования методом ДЭ для образца  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$

№	hkl	Радиус дифракционного кольца, нм	Межплоскостное расстояние расч., Å	Соотношение радиусов дифракционных колец ( $r_i/r_{111}$ )	Соотношение (кубическая решетка)
1	(111)	11,56	3,106	1,00	1,00
2	(200)	13,38	2,690	1,16	1,15
3	(220)	18,88	1,902	1,63	1,63
4	(311)	22,16	1,620	1,92	1,91
5	(222)	23,00	1,560	-	-
6	(400)	26,78	1,340	-	-
7	(331)	28,98	1,239	-	-
8	(420)	29,93	1,200	-	-
9	(422)	32,61	1,101	-	-
10	(333)	34,47	1,041	-	-

Синтезированные образцы являются мезопористыми материалами, на что указывает наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса в области приведенного давления 0,7-0,99. Форма петли гистерезиса исследованных материалов относится к типу НЗ по классификации ИЮПАК (рисунки 5.3-5.4). Удельная площадь поверхности и общий объем пор, исследуемых образцов, были определены волюмометрическим методом. Синтезированные образцы обладают близкими величинами удельной поверхности (рисунок 5.5).

При более высоком содержании олова наблюдается снижение удельной поверхности, что обусловлено присутствием более крупных частиц диоксида олова, о чем свидетельствуют результаты ПЭМ.

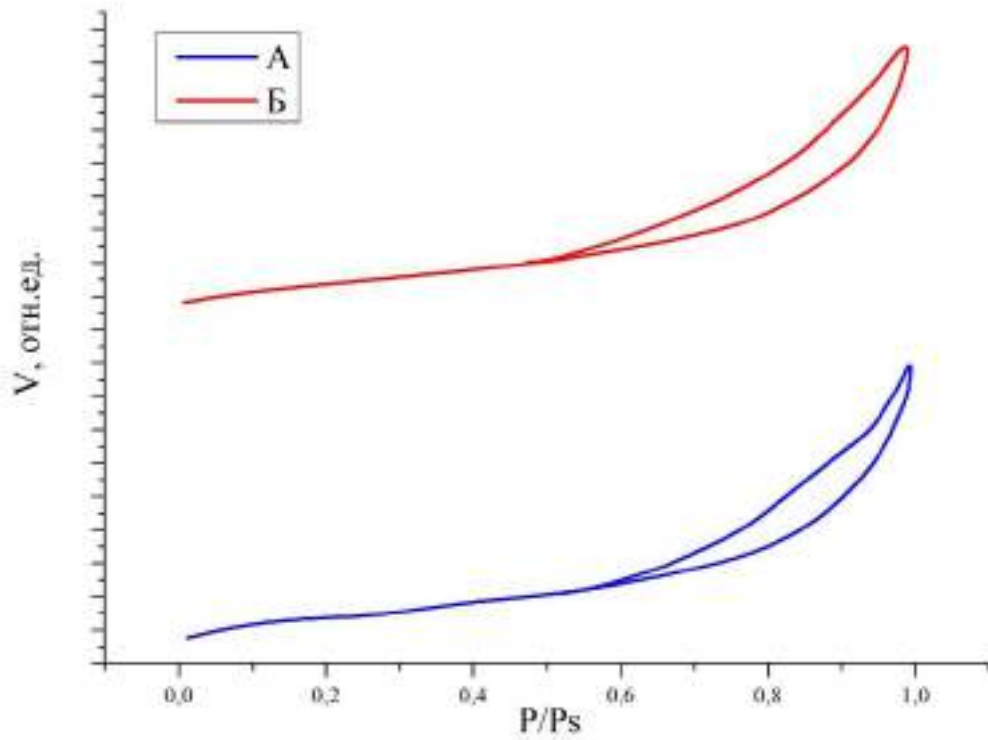


Рисунок 5.3 – Изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов:

А -  $\text{Ce}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ , Б -  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$

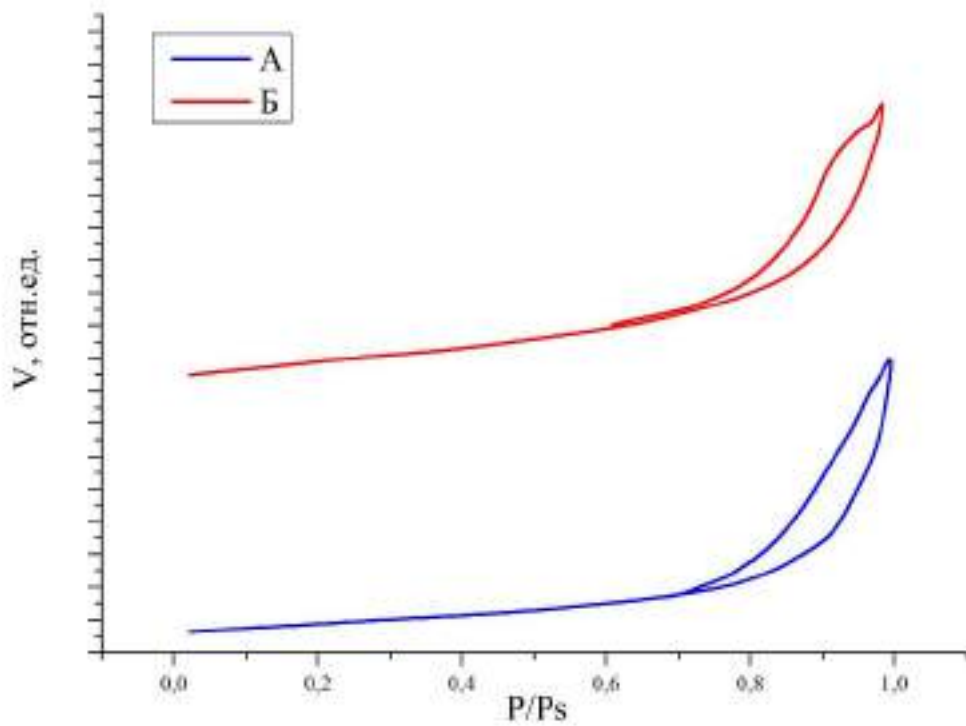


Рисунок 5.4 – Изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов:

А -  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_2$ , Б -  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}_2$

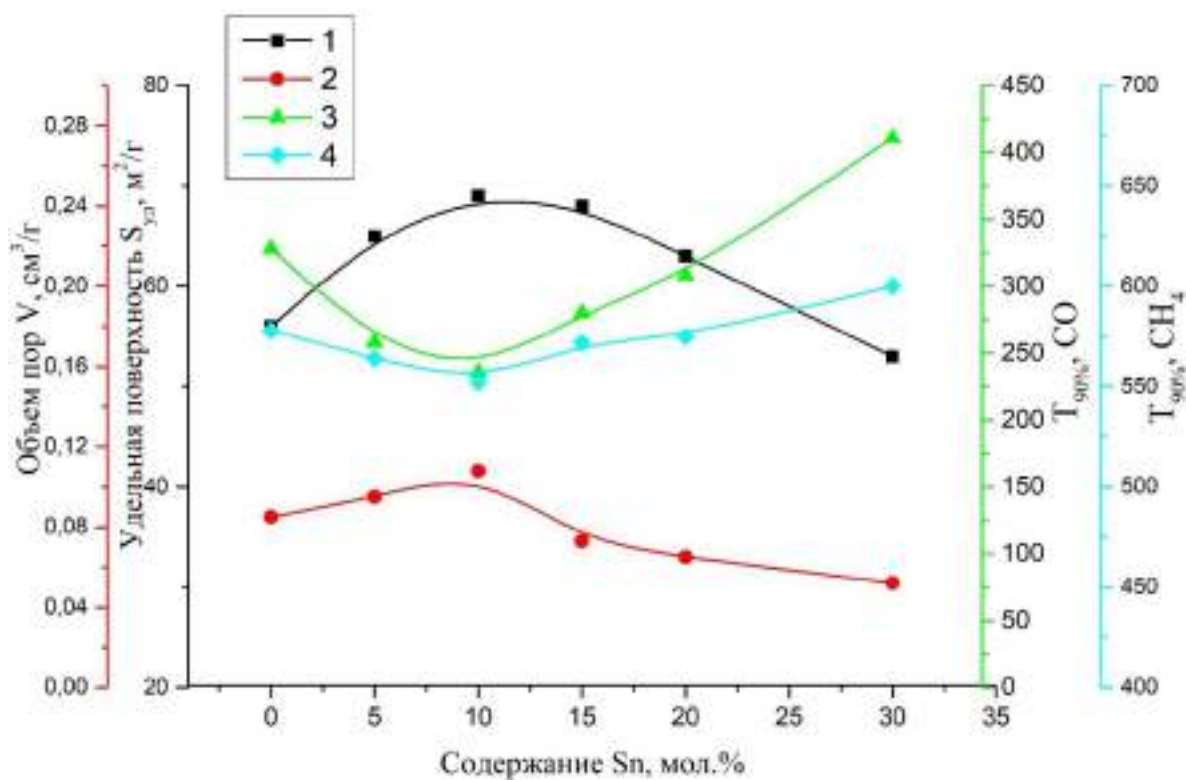
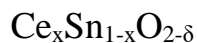


Рисунок 5.5 – Влияние содержания олова на свойства системы



Как видно на рисунке 5.5 с ростом содержания олова до 10 мол. % в материале происходит увеличение текстурных характеристик (удельной поверхности и общего объема пор) за счет образования твердого раствора, и связанное с этим снижение температур 90 % конверсии исследуемых веществ (CO и CH<sub>4</sub>). С дальнейшим ростом содержания олова в материале в исследуемом диапазоне происходит падение текстурных характеристик и рост температур 90 % конверсии CO и CH<sub>4</sub>. На рисунке 5.6 представлены микроснимки ПЭМ синтезированных образцов. На микрофотографиях образцов состава видно образование частиц неправильной формы, имеющих тенденцию к сфероидизации (А-Б), для образца, содержащего олово в количестве 30 мол. %, наблюдается образование цилиндрических частиц диоксида олова. Размер частиц твердых растворов Ce<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub> составляет 9-10 нм.

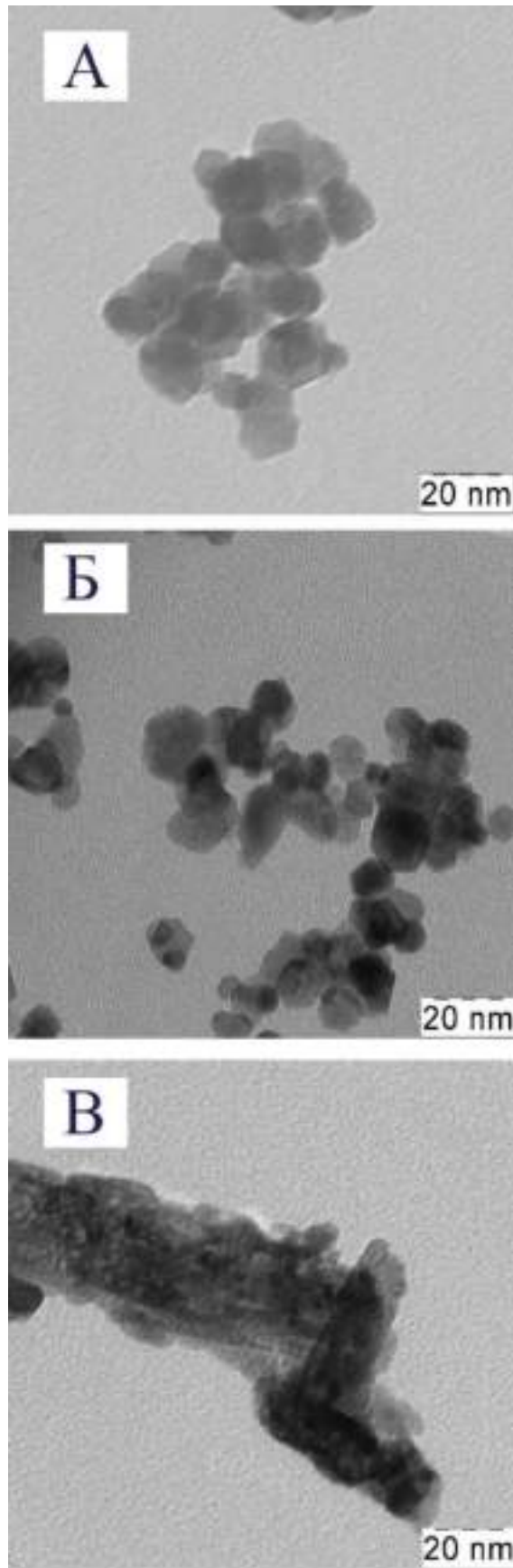


Рисунок 5.6 – Результаты ПЭМ образцов CeO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> с различным содержанием Sn: А – 5 мол. %; Б – 15 мол. %; В – 30 мол. %

На рисунках 5.7 и 5.8 приведены зависимости конверсии СО и метана от температуры в присутствии синтезированных катализаторов. Как следует из представленных результатов эксперимента, наиболее высокой каталитической активностью обладают твердые растворы  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ , где  $(1-x) \leq 0,1$  которые демонстрируют близкие температуры 50 % и 90 % окисления в исследованных реакциях. Высокая каталитическая активность твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  обусловлена формированием дефектной структуры в результате кристаллографических искажений, возникающих в результате замещения ионов церия ионами олова в кристаллической решетке диоксида церия, а также образованием анионных вакансий и ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , что приводит к повышению подвижности решеточного кислорода и, как следствие, увеличению каталитической активности [185].

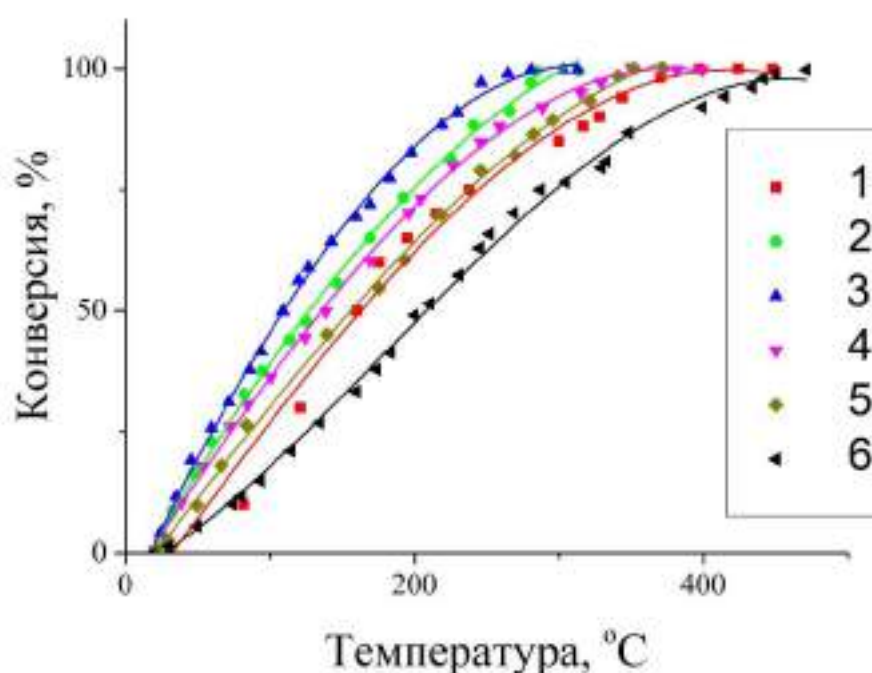


Рисунок 5.7 – Конверсия СО при различной температуре на катализаторах

$\text{CeO}_2$ -  $\text{SnO}_2$ , где содержание Sn мол. %:

1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 10 %; 4 – 15 %; 5 – 20 %; 6 – 30 %

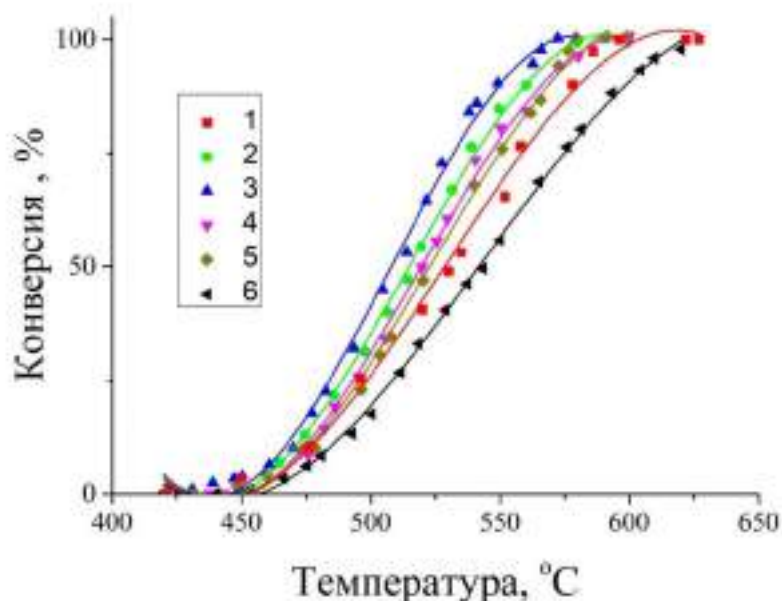


Рисунок 5.8 – Конверсия CH<sub>4</sub> при различной температуре на катализаторах CeO<sub>2</sub>- SnO<sub>2</sub> где содержание Sn мол. %:

1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 10 %; 4 – 15 %; 5 – 20 %; 6 – 30 %

В работах [214, 215] показано, что наночастицы диоксида олова обладают высокой хемосорбционной способностью по отношению к кислороду, что способствует повышению каталитической активности [185]. Исследование каталитической активности показало, что образец с содержанием 20 мол. % Sn демонстрирует каталитическую активность, сопоставимую с активностью твердых растворов. Это явление можно объяснить двумя ключевыми факторами: присутствие высокоактивной композиции Ce<sub>0.90</sub>Sn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub> в составе образца; наличие малой фракции нанодисперсного диоксида олова, характеризующегося размером частиц менее 10 нм, способных к хемосорбции кислорода. Синергетическое действие этих компонентов, по-видимому, обуславливает наблюдаемую каталитическую эффективность материала. Комбинация твердого раствора и наноразмерных частиц SnO<sub>2</sub> создает уникальную структуру, способствующую повышенной активности катализатора [185]. Такая микроструктурная организация позволяет оптимизировать каталитические свойства, приближая их к характеристикам однородных твердых растворов,

несмотря на гетерогенную природу исследуемого образца. Как показали результаты проведенных исследований методом ПЭМ, при увеличении содержания олова более 20 мол. % происходит формирование наностержней диоксида олова размером 50-100 нм, которые уже не обладают свойствами, присущими наночастицам  $\text{SnO}_2$  [185].

## 5.2. Синтез и каталитическая активность твердых растворов $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0,80}\text{Sn}_{0,10}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_2$ в реакции окисления CO

Несмотря на то, что бикомпонентные флюоритоподобные твердые растворы  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  проявляют более высокую каталитическую активность в процессе окисления монооксида углерода и глубокой конверсии метана, их существенным недостатком является низкая термической устойчивости [216]. Для увеличения их термической стабильности рекомендуется проводить допирование ионами  $\text{Zr}^{4+}$  в количестве 10 мол. %<sup>1</sup> [217]. Термическая устойчивость материалов, полученных методом соосаждения, помимо химического состава, определяется такими факторами, как дисперсные и текстурные характеристики, которые в свою очередь условиями синтеза, в частности природой осадителя<sup>1</sup>.

В качестве объекта исследований выбран твердый раствор  $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$ , для которого характерна наиболее высокая каталитическая активность в реакциях окисления CO и  $\text{CH}_4$ <sup>1</sup>. Отличительной особенностью от уже ранее исследованных образцов является проведение синтеза  $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$  с применением на стадии осаждения карбоната аммония с последующей термической обработкой. Исследования синтезированных образцов, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали наличие рефлексов  $2\theta = 28.6, 33.3, 47.9, 56.8, 69.5, 76.7$  и  $79.1^\circ$ , соответствующих кристаллической структуре диоксида церия (рисунок 5.9). На рентгенограмме отсутствуют дифракционные максимумы, которые можно было бы отнести к оксидным

---

<sup>1</sup> Синтез и каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов  $\text{Ce}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  в реакции окисления CO / Е. А. Симакина, Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов [и др.] // Перспективные материалы. – 2023. – № 4. – С. 68-75. – DOI 10.30791/1028-978X-2023-4-68-75.

соединениям циркония или олова<sup>1</sup>. Также стоит отметить незначительное смещение нескольких дифракционных пиков относительно данных для чистого диоксида церия. Согласно данным элементного анализа, проведенного методом рентгеновского флуоресцентного анализа, соотношение компонентов Ce:Sn и Ce:Sn:Zr составляет 0,90:0,10 и 0,80:0,10:0,10, что соответствует заданному условиям эксперимента, с учетом относительной погрешности метода не более 10 %. На основании вышеизложенного можно сказать, что происходит образование твердых растворов замещения  $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0,80}\text{Sn}_{0,10}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_2$  на основе кристаллической решетки диоксида церия. Проведенные расчеты параметра кристаллической решетки синтезированных соединений подтверждают данное предположение (таблица 5.2)<sup>1</sup>.

Таблица 5.2 – Кристаллографические параметры, текстурные характеристики и каталитическая активность синтезированных образцов  $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0,80}\text{Sn}_{0,10}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_2$  и  $\text{CeO}_2$ <sup>1</sup>

Образец	Кристаллографические параметры		Текстурные характеристики	Температура окисления CO*, °C	
	Параметр решетки, а, Å	Размер кристаллитов, l, нм		Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	T <sub>50%</sub>
Температура прокаливания 550 °C					
CeO <sub>2</sub>	5,420	11	86	143	305
Ce <sub>0,90</sub> Sn <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	5,407	7	81	180	239
Ce <sub>0,80</sub> Sn <sub>0,10</sub> Zr <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	5,398	6	76	208	263
Температура прокаливания 800 °C					
CeO <sub>2</sub>	5,412	32	7	271	326
Ce <sub>0,90</sub> Sn <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	5,395	28	8	262	320
Ce <sub>0,80</sub> Sn <sub>0,10</sub> Zr <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	5,389	20	15	249	302

\* Модельная смесь: CO – 1 об. %; O<sub>2</sub> – 8 об. %; N<sub>2</sub> – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), масса катализатора 0,3 г, объемная скорость газовой смеси 10000 ч<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup> Синтез и каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов  $\text{Ce}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  в реакции окисления CO / Е. А. Симакина, Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов [и др.] // Перспективные материалы. – 2023. – № 4. – С. 68-75. – DOI 10.30791/1028-978X-2023-4-68-75.



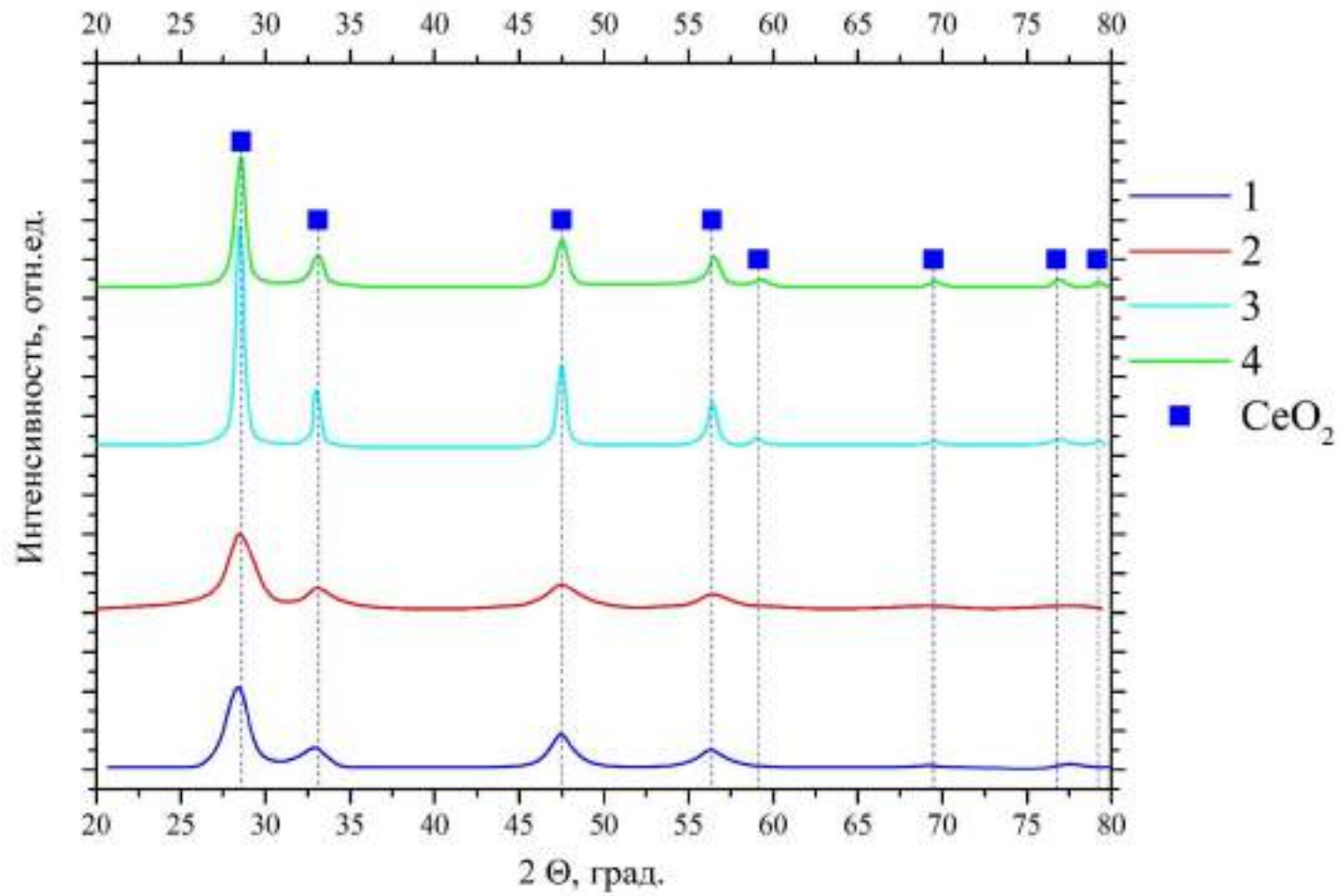


Рисунок 5.9 – Рентгенограммы синтезированных образцов:

при 550 °C: 1 –  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$ , 2 –  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ ;

при 800 °C: 3 –  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ , 4 –  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$

Наблюдается уменьшение величины параметра решетки  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$  до 5,407 Å и  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$  до 5,398 Å, что ниже величины параметра решетки диоксида церия ( $a = 5,412 \text{ Å}$ )<sup>1</sup>. Наблюдаемый эффект обусловлен замещением ионов  $\text{Ce}^{+4}$  (0,88 Å) в кристаллической решетке ионами  $\text{Zr}^{+4}$  и  $\text{Sn}^{+4}$ , размер ионного радиуса которых составляет 0,82 Å и 0,67 Å по Белову-Бокию, соответственно<sup>2</sup>.

Размер кристаллитов, синтезированных образцов твердых растворов, прокаленных при температуре 550 °С, составляет 6-7 нм. Уменьшение размера кристаллитов твердых растворов относительно диоксида церия обусловлено частичной сегрегацией допантов на поверхности, приводящей к возникновению междоменных границ, что приводит к ограничению роста кристаллитов. Повышение температуры прокаливания образцов до 800 °С сопровождается увеличением размера кристаллитов до 26-28 нм вследствие протекающего процесса спекания<sup>1</sup>.

Полученные результаты согласуются с данными ПЭМ синтезированных образцов, представленных на рисунке 5.10. Как следует из анализа полученных результатов, материал обладает сильно агломерированной структурой мозаичного типа. Средний размер частиц образцов, прокаливание которых проводилось при температуре 550 °С, составляет 8-10 нм (рисунок 5.10 А, В). При температуре прокаливания 800 °С размер частиц твердого раствора  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$  составляет 20-25 нм (рисунок 5.10 Б, Г). Для композиции, содержащей цирконий, характерны менее значительные изменения. В данном случае средний размер составляет 10 нм.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Синтез и каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов  $\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sn}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$  в реакции окисления СО / Е. А. Симакина, Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов [и др.] // Перспективные материалы. – 2023. – № 4. – С. 68-75. – DOI 10.30791/1028-978X-2023-4-68-75.

<sup>2</sup> Каталитические церийсодержащие композиции Ce-Sn-O и Ce-Sn-Zr-O для процесса окисления со / Е. А. Симакина, Е. Ю. Либерман, Т. В. Конькова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 4(253). – С. 77-79.

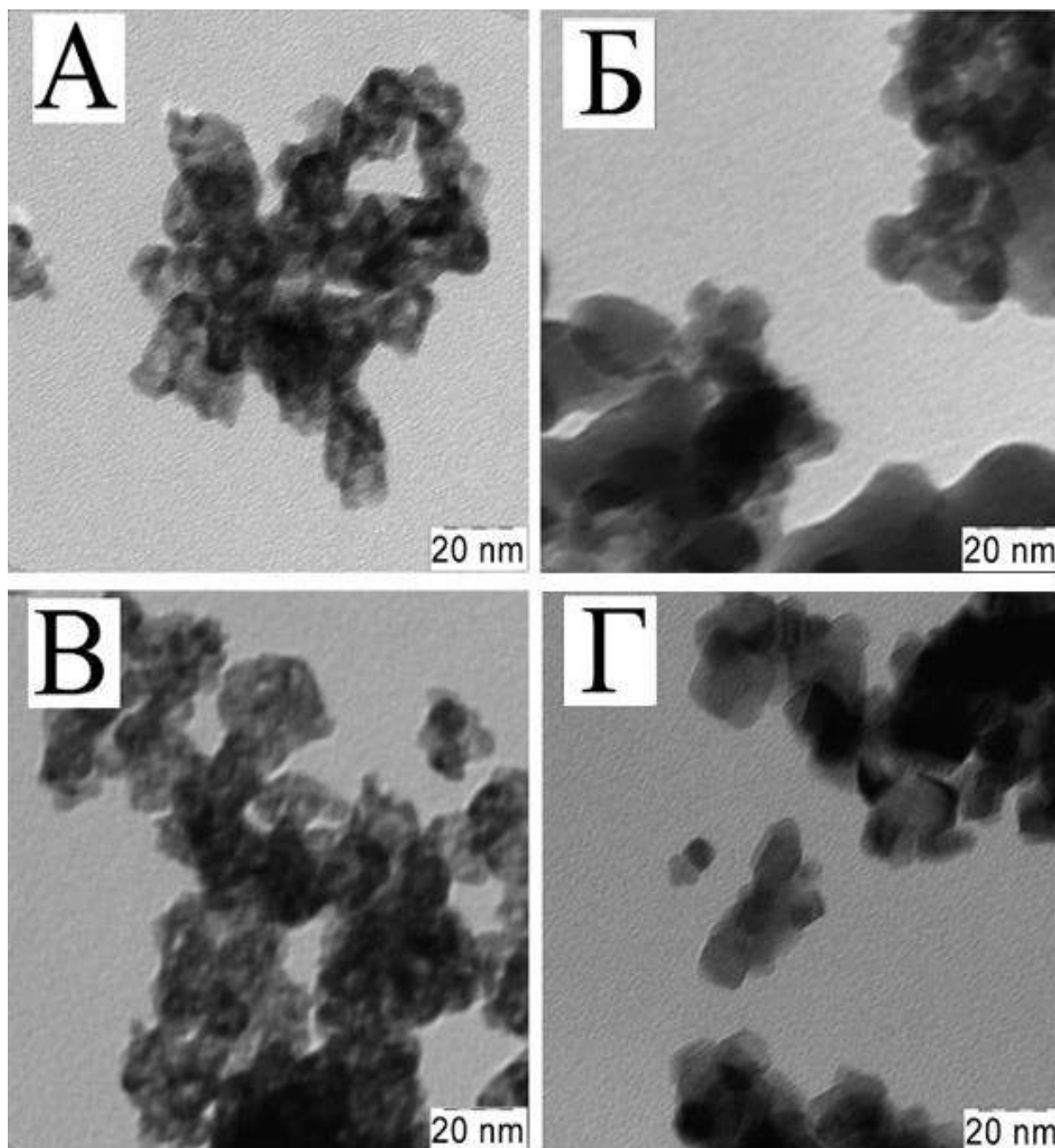


Рисунок 5.10 – Микрофотографии ПЭМ образцов:

А –  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$  550 °С, Б –  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$  800 °С,

В –  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$  550 °С, Г –  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$  800 °С

При исследовании морфологии синтезированных материалов, проведенной методом СЭМ, обнаружено, что частиц имеют пластинчатую форму<sup>1</sup>, наличие которой характерно для материалов, полученных путем

<sup>1</sup> Синтез и каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов  $\text{Ce}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  в реакции окисления СО / Е. А. Симакина, Е. Ю. Либерман, Б. С. Kleусов [и др.] // Перспективные материалы. – 2023. – № 4. – С. 68-75. – DOI 10.30791/1028-978X-2023-4-68-75.

осаждения с использованием карбоната аммония. Средний размер агрегатов составляет 4 мкм (рисунок 5.11). При температуре прокаливания 800 °С размер пластинок увеличивается до 8 - 10 мкм.

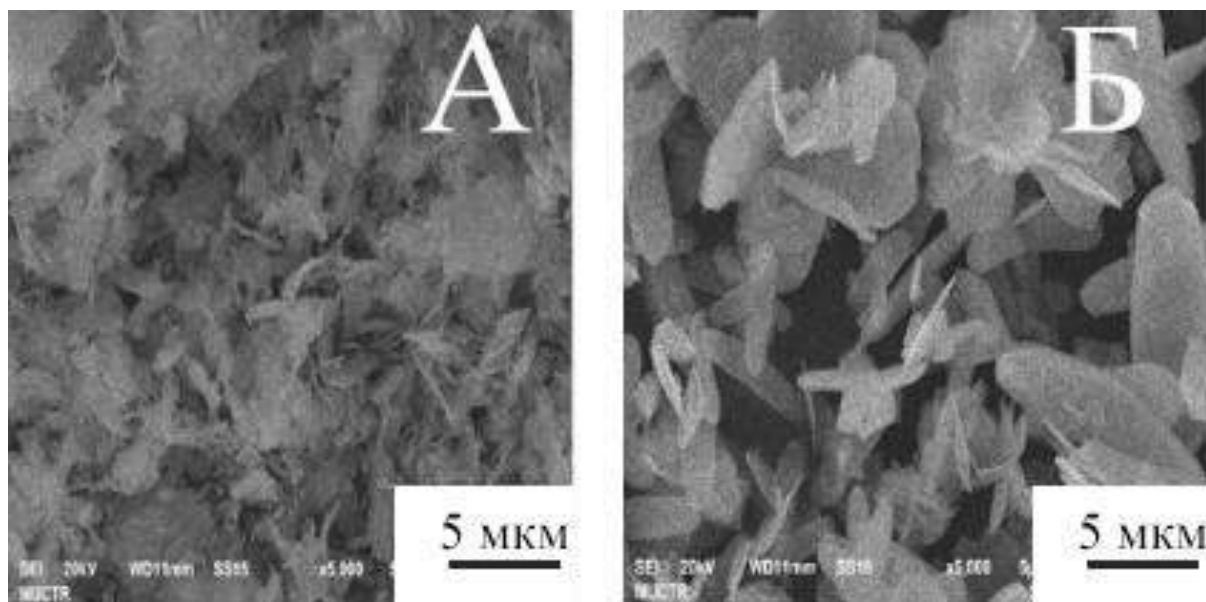


Рисунок 5.11 – Микроснимок СЭМ образцов твердых растворов<sup>1</sup>:

А –  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ , прокаленный при 550°С,

Б –  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ , прокаленный при 800 °С

Синтезированные образцы имеют мезопористую структуру, о чем свидетельствует наличие капиллярно-конденсационный гистерезиса на изотерме адсорбции-десорбции азота в области  $P/P_s$  0,6-0,99 (рисунок 5.12). Форма петли гистерезиса принадлежит к типу НЗ по классификации ИЮПАК, характерному для щелевидных пор, которые, по-видимому, образуются в результате агломерации пластинчатых частиц. Удельная поверхность образца  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$  составляет 81 м<sup>2</sup>/г (Таблица 5.2). Для многокомпонентного твердого раствора  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$  величина удельной поверхности ниже и составляет 76 м<sup>2</sup>/г.

Проведение прокаливания при температуре 800 °С приводит к снижению удельной поверхности образцов. Для цирконийсодержащего образца удельная поверхность образца составляет 15 м<sup>2</sup>/г, что выше такового для бикомпонентной системы<sup>1</sup>. Наблюдаемый результат является следствием допирования

бикомпонентного твердого раствора ионами  $Zr^{+4}$ . Аналогичный эффект наблюдался при допировании ионами  $Zr^{+4}$  композиции  $CeO_2-MnO_x$ <sup>1</sup> [217].

Синтезированные образцы проявляют высокую активность в реакции окисления CO (Рисунок 5.13). Наиболее высокая каталитическая активность наблюдается для бикомпонентного образца  $Ce_{0.90}Sn_{0.10}O_2$ , прокаленного при температуре 550 °С, на что указывают минимальные значения температуры 50 %-ной и 90 %-ной конверсии – 180 °С и 220 °С<sup>1</sup>. По-видимому, это является закономерным, так как рассматриваемый твердый раствор  $Ce_{0.90}Sn_{0.10}O_2$  обладает наиболее высокой удельной поверхностью и, следовательно, более дефектной структурой. Допирование твердого раствора ионами  $Zr^{+4}$  приводит к небольшому снижению активности, что является следствием уменьшения содержания активных центров<sup>1</sup>, участвующих в редокс-превращении  $Ce^{+3}/Ce^{+4}$  и  $Sn^{+2}/Sn^{+4}$ . Для образцов, прокаленных при температуре 800 °С, наблюдается противоположная тенденция – наиболее активным является цирконийсодержащий образец. Наблюдаемая в данном случае более высокая активность цирконийсодержащего образца обусловлена тем, что в результате допирования происходит формирование термически устойчивой системы, о чем свидетельствует более высокая величина удельной поверхности 15 м<sup>2</sup>/г против 8 м<sup>2</sup>/г для  $Ce_{0.90}Sn_{0.10}O_2$ <sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Синтез и каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов  $Ce_{0.9}Sn_{0.1}O_2$  и  $Ce_{0.8}Sn_{0.1}Zr_{0.1}O_2$  в реакции окисления CO / Е. А. Симакина, Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов [и др.] // Перспективные материалы. – 2023. – № 4. – С. 68-75. – DOI 10.30791/1028-978X-2023-4-68-75.

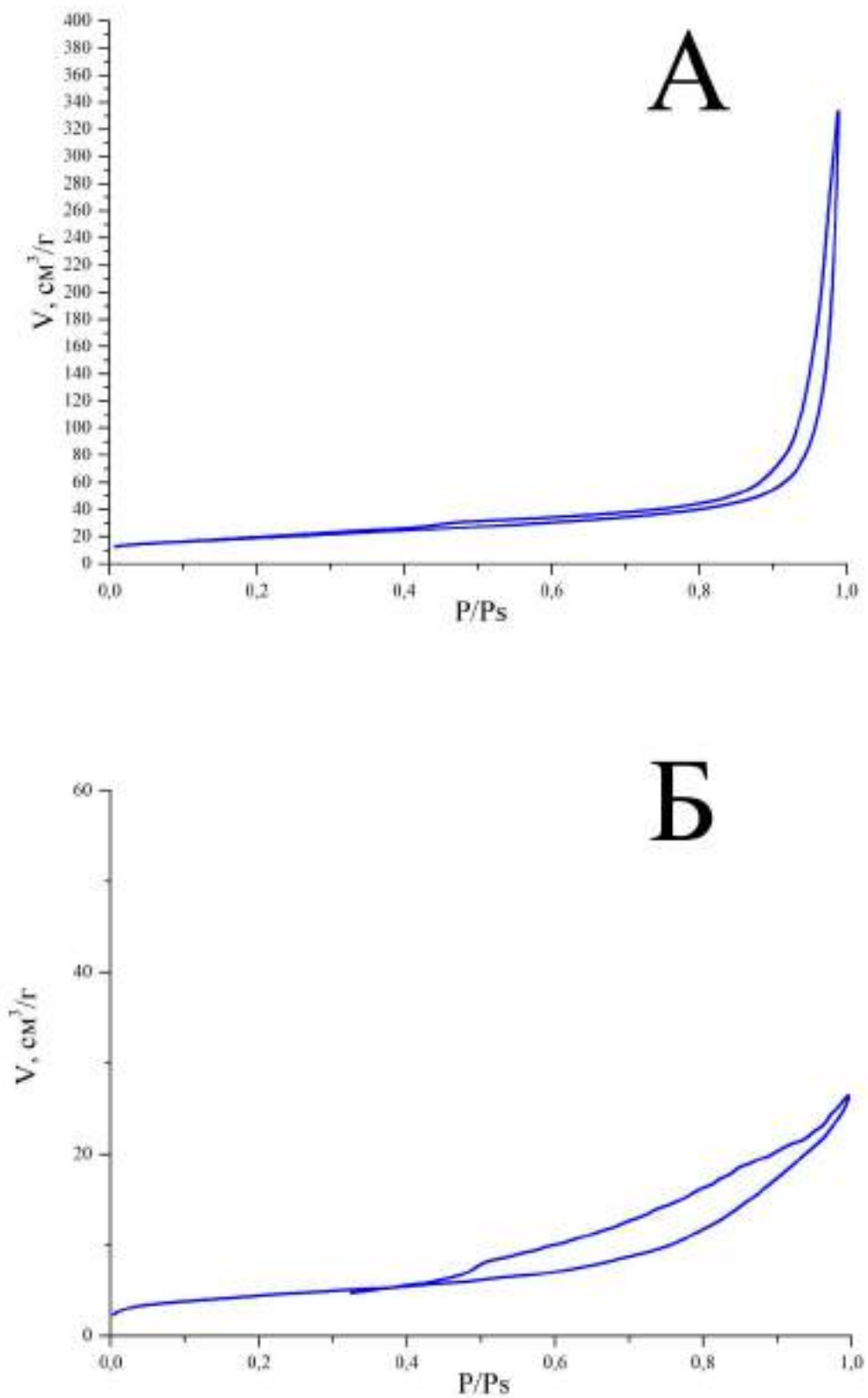


Рисунок 5.12 – Изотермы адсорбции-десорбции азота для твердых растворов:

А –  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ , прокаленный при  $550^\circ\text{C}$ ,

Б –  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ , прокаленный при  $800^\circ\text{C}$

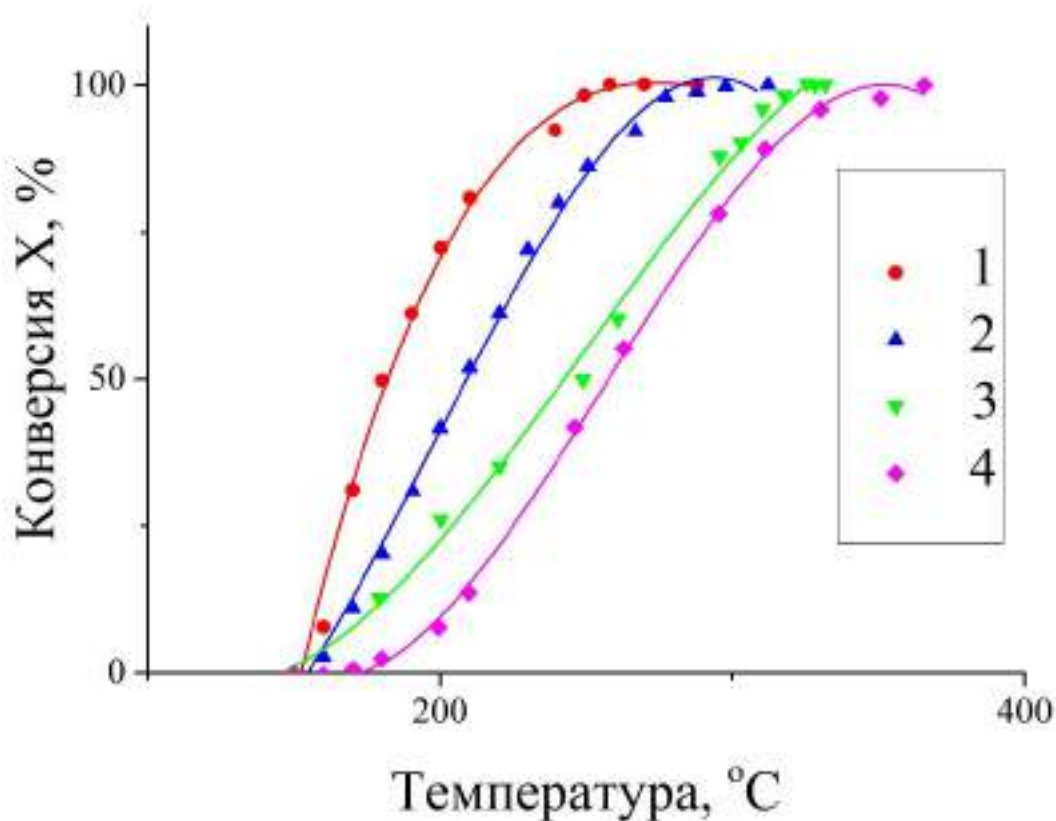


Рисунок 5.13 – Зависимость конверсии CO от температуры для твердых растворов: 1 –  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$  550 °C, 2 –  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$  550°C, 3 –  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sn}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$  800°C, 4 –  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$  800 °C

Следует также отметить, что каталитическая активность образцов  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$ , синтезированных разными методами, близка между собой. Сопоставительный анализ данных термической устойчивости для твердых растворов показал, что образцы, синтезированные с применением в качестве осадителя гидроксида аммония<sup>1</sup>, проявляют большую термическую устойчивость по сравнению с материалами, синтезированными с применением карбоната аммония. Так, после прокаливания при температуре 800 °C удельная поверхность образцов, синтезированных с применением гидроксида аммония,

<sup>1</sup> Каталитические церийсодержащие композиции Ce-Sn-O и Ce-Sn-Zr-O для процесса окисления со / Е. А. Симакина, Е. Ю. Либман, Т. В. Конькова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 4(253). – С. 77-79.

составляет 10 м<sup>2</sup>/г. В то время как в случае использования карбоната аммония 8 м<sup>2</sup>/г, что, по-видимому, обусловлено наличием ярко-выраженной анизотропии формы частиц. Данный факт позволяет обосновать для дальнейшего использования применение в качестве осадителя гидроксида аммония.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность использования церийсодержащих твердых растворов в качестве компонента катализаторов. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности проведения допирования бикомпонентной композиции Ce<sub>0.90</sub>Sn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub> ионами Zr<sup>+4</sup> для увеличения термической устойчивости.

### **5.3 Нанесенные катализаторы Ni/CeO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> кислородной конверсии метана**

Получение синтез-газа является одним из важнейших процессов химической технологии. Конверсия метана протекает в присутствии катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, основным недостатком которых является снижение каталитической активности вследствие сажеобразования. С целью решения этой проблемы в состав катализатора рекомендуется введение диоксида церия, благодаря которому удастся достичь существенного снижения протекающего процесса зауглероживания поверхности<sup>1</sup>. По-видимому, применение твердых растворов на основе диоксида церия вследствие их более высокой каталитической активности должно способствовать улучшению эксплуатации катализаторов конверсии метана.

Для изучения влияния допирования на каталитические свойства никельсодержащих композиций в реакции кислородной конверсии метана синтезированы следующие образцы: 7% Ni/CeO<sub>2</sub>, 7% Ni/Ce<sub>0.90</sub>Sn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>, 15% Ni/CeO<sub>2</sub>, 15% Ni/Ce<sub>0.90</sub>Sn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>, 15% Ni/Ce<sub>0.80</sub>Sn<sub>0.10</sub>Zr<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>.

---

<sup>1</sup> Синтез и каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов Ce<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> в реакции окисления CO / Е. А. Симакина, Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов [и др.] // Перспективные материалы. – 2023. – № 4. – С. 68-75. – DOI 10.30791/1028-978X-2023-4-68-75.



Методом РФА было определено, что полученные образцы представляют собой диоксид церия, с флюоритоподобной кристаллической решеткой, с нанесенными частицами никеля (рисунок 5.14).

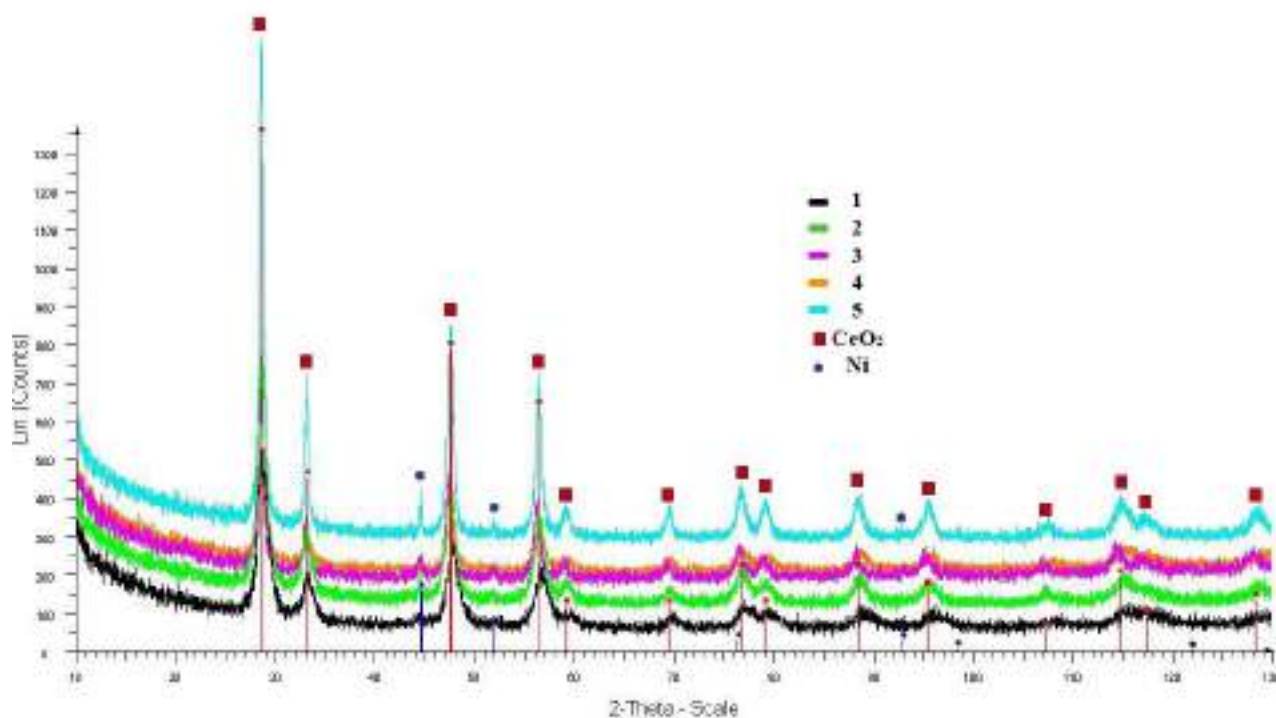


Рисунок 5.14 – Рентгенограмма синтезированных образцов 1 - 7% Ni/CeO<sub>2</sub>,  
2- 7% Ni/Ce<sub>0,90</sub>Sn<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub>, 3-15% Ni/CeO<sub>2</sub>, 4 - 15% Ni/Ce<sub>0,90</sub>Sn<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub>,  
5 - 15% Ni/Ce<sub>0,80</sub>Sn<sub>0,10</sub>Zr<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub>

Исследование катализатора 15% Ni/Ce<sub>0,80</sub>Sn<sub>0,10</sub>Zr<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub>, проведенное методом СЭМ, показало, что катализатор обладает агломерированной структурой, на его на поверхности наблюдается присутствие частиц металлического никеля размером 0,2 мкм (рисунок 5.15).

Результаты исследования текстурных характеристик синтезированных материалов представлены в таблице 5.4. Изотермы адсорбции-десорбции азота всех образцов относятся к IV типу по классификации ИЮПАК с гистерезисом в области относительных давлений P/P<sub>с</sub> 0,7 – 0,99 (рисунок 5.16). Форма петли гистерезиса соответствует типу H3, характерному для щелевидных пор или плоскопараллельной упаковке частиц. Следует отметить, что величина удельной

поверхности для никелевых катализаторов ниже, чем для носителей, что обусловлено восстановительной обработкой при 2 часа при температуре 500 °С и тем, что частицы металлического никеля в высоком содержании могут закрывать поры носителя. Так, удельная поверхность диоксида церия составляет 56 м<sup>2</sup>/г, а после нанесения никеля и каталитического тестирования 15% Ni/CeO<sub>2</sub> – 18 м<sup>2</sup>/г, что свидетельствует о протекающем процессе спекания образца. Наиболее термостойкой является цирконийсодержащая композиция (удельная поверхность наибольшая из рассматриваемых – 28 м<sup>2</sup>/г (таблица 5.3)), что указывает на необходимость проведения допирования церийсодержащих систем ионами Zr<sup>+4</sup>.

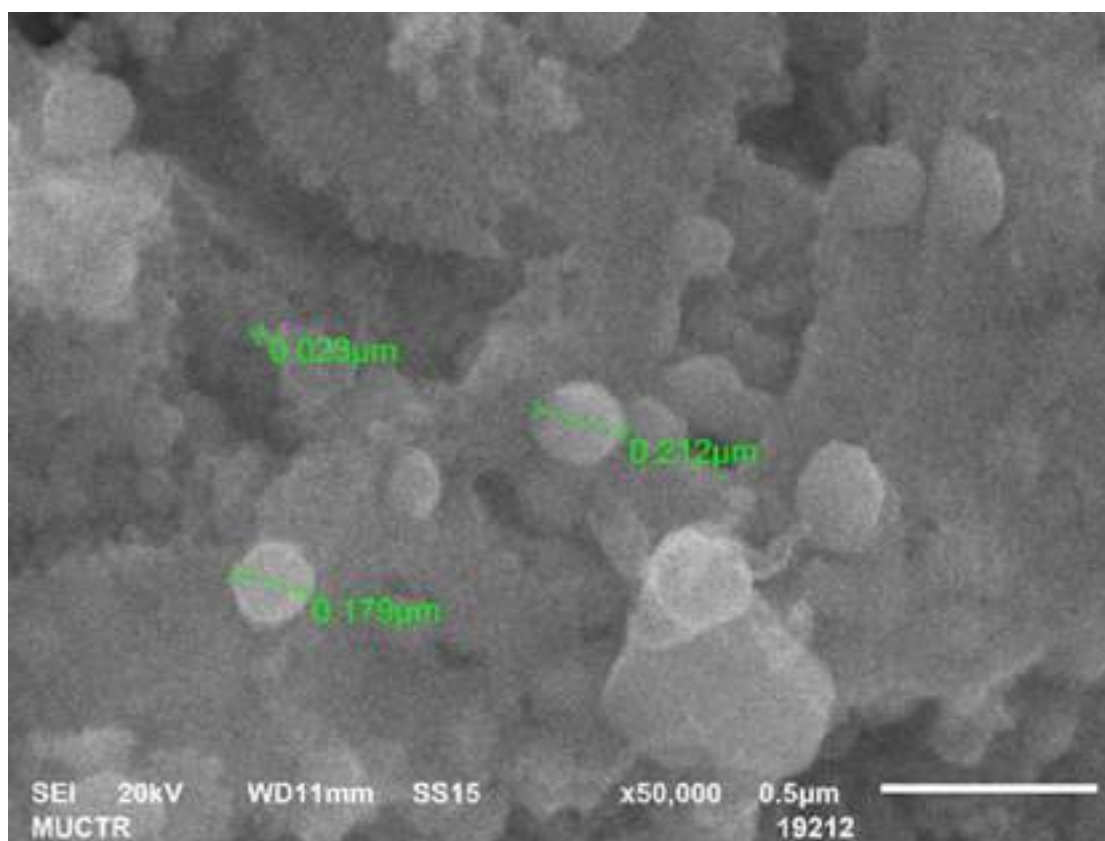


Рисунок 5.15 – Микрофотография СЭМ нанесенного катализатора  
15% Ni/Ce<sub>0,80</sub>Sn<sub>0,10</sub>Zr<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub>

Таблица 5.3 – Каталитическая активность и текстурные характеристики синтезированных образцов

Состав образца	Удельная поверхность, * * $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Температура окисления CH <sub>4</sub> *, Т, °С	
		T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>
7% Ni/CeO <sub>2</sub>	24	498	630
7% Ni/Ce <sub>0,90</sub> Sn <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	23	480	600
15% Ni/Ce <sub>0,90</sub> Sn <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	20	452	586
15% Ni/Ce <sub>0,80</sub> Sn <sub>0,10</sub> Zr <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	28	423	550

\* Модельная смесь: CH<sub>4</sub> – 3 об. %; O<sub>2</sub> – 1 об. %; N<sub>2</sub> – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), масса катализатора – 1 г. Объемная скорость газовой 2500 ч<sup>-1</sup>.

\* \* Восстановительная обработка проводилась 2 часа при температуре 500 °С в среде 10% об. H<sub>2</sub>/Ar.

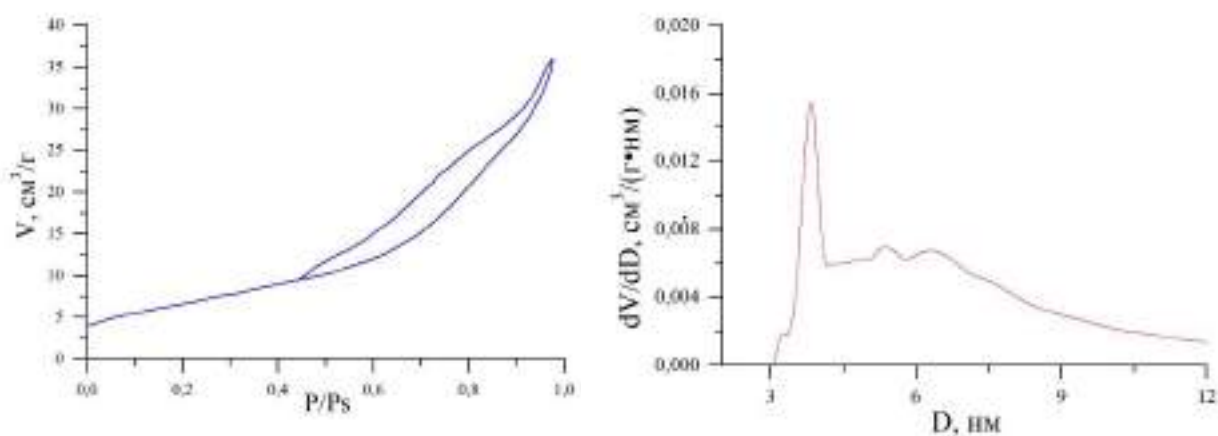


Рисунок 5.16 – Изотерма адсорбции-десорбции азота (слева) и распределение пор по размерам (справа) образца 15%Ni/Ce<sub>0,80</sub>Sn<sub>0,10</sub>Zr<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub>

По данным ПЭМ частицы композиций 15%Ni/Ce<sub>0,90</sub>Sn<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub> и 15% Ni/Ce<sub>0,80</sub>Sn<sub>0,10</sub>Zr<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub> обладают агломерированной структурой (Рисунок 5.17). Средний размер частиц составляет 14-20 нм для образцов 15% Ni/Ce<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> и 15%Ni/Ce<sub>0,80</sub>Sn<sub>0,10</sub>Zr<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub>.

Сопоставительные исследования активности катализаторов в реакции кислородной конверсии метана показали, что наиболее высокой активностью обладает образец 15%Ni/Ce<sub>0,80</sub>Sn<sub>0,10</sub>Zr<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub> (таблица 5.3).

Каталитическая активность образцов возрастает при увеличении содержания никеля от 7 до 15 мас. % в пересчете на металл. Применение в качестве носителей твердых растворов способствует увеличению каталитической активности.

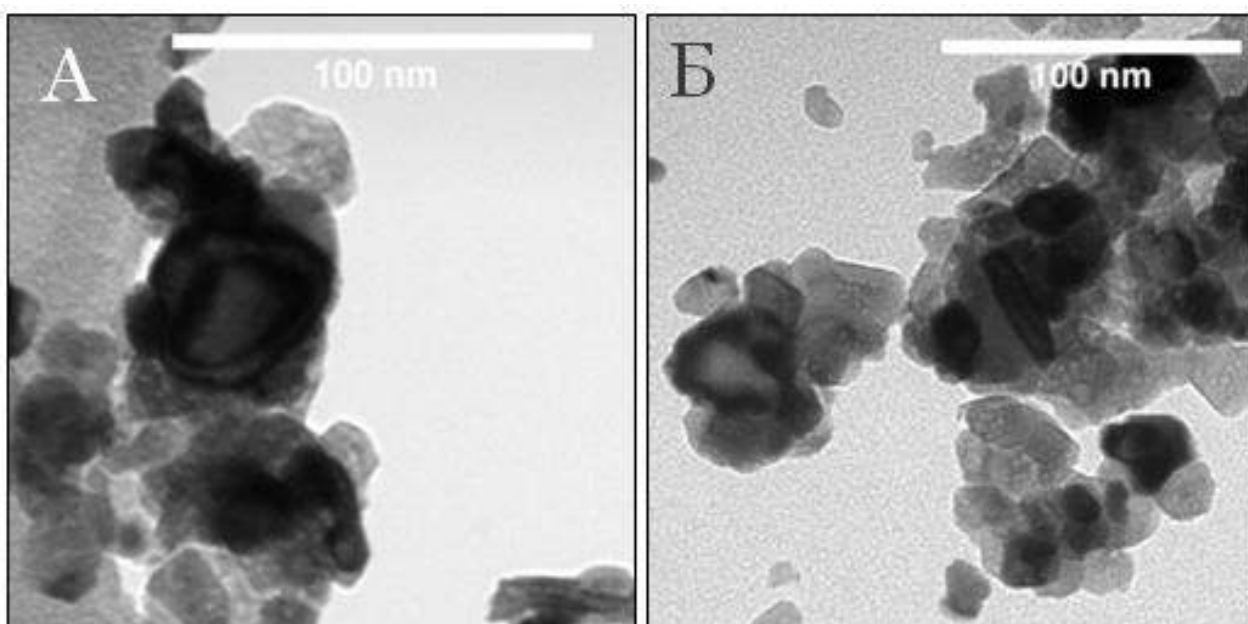


Рисунок 5.17 – Микрофотографии ПЭМ образцов, носители которых получены с применением гидроксида аммония:

А - 15%Ni/Ce<sub>0,90</sub>Sn<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub>, Б - 15%Ni/Ce<sub>0,80</sub>Sn<sub>0,10</sub>Zr<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub>

#### 5.4. Выводы главы 5

1. Образование твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  в водно-изопропанольной среде при использовании в качестве предшественников нитрата церия (III) и хлорида олова (II) происходит при содержании олова не более 15 мол. %. Синтезированные твердые растворы проявляют высокую активность в реакциях окисления СО и метана и могут быть использованы в качестве катализаторов и носителей.

2. Каталитические композиции  $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0,80}\text{Sn}_{0,10}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_2$ , синтезированные с применением в качестве осадителя карбоната аммония с последующей термической обработкой, демонстрируют высокую каталитическую активность<sup>1</sup>. Введение в состав твердого раствора ионов  $\text{Zr}^{+4}$  способствует повышению термической устойчивости образца.

3. Исследована возможность применения синтезированных твердых растворов в качестве носителя – металлического никеля для процесса кислородной конверсии метана. На основании результатов эксперимента можно констатировать преимущество применения твердых растворов  $\text{Ce}_{0,80}\text{Sn}_{0,10}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_2$  в процессе кислородной конверсии метана.

---

<sup>1</sup> Синтез и каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов  $\text{Ce}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  в реакции окисления СО / Е. А. Симакина, Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов [и др.] // Перспективные материалы. – 2023. – № 4. – С. 68-75. – DOI 10.30791/1028-978X-2023-4-68-75.

**ГЛАВА 6. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{M}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , ГДЕ М – Nd, Sm, Gd**

Перспективными допантами для синтеза церийсодержащих твердых растворов выступают ионы редкоземельных элементов (Bi, Gd, Sm, Nd и др.). Выбор допантов обусловлен способностью этих металлов накапливать активные формы кислорода, что, во-первых, улучшает мобильность кислорода в кристаллической решетке диоксида церия, а во-вторых, повышает каталитическую активность материалов.

На дифрактограммах, представленных на рисунке 6.1, обнаружены рефлексы, относящиеся только к кристаллической решетке диоксида церия. Стоит отметить незначительное смещение пиков дифракции для допированных образцов, с учетом вышесказанного можно сказать о формировании твердого раствора на основе флюоритоподобной кристаллической решетки диоксида церия.<sup>1</sup> Из-за допирования раствора  $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$  ионами  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  протекает увеличение параметра кристаллической решетки полученных образцов<sup>1</sup>, как видно по результатам, представленным в таблице 6.1. В результате введения ионов  $\text{Zr}^{4+}$  в  $\text{CeO}_2$  происходит образование твердого раствора  $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ , что связано с близким значением ионных радиусов  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  [185].

---

<sup>1</sup> Каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов  $\text{M}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ , где М - Nd, Sm, Gd, в реакции окисления монооксида углерода / Е. Ю. Либерман, Е. С. Подбельникова, Е. А. Симакина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 5. – С. 622-627. – DOI 10.1134/S0044461819050116.

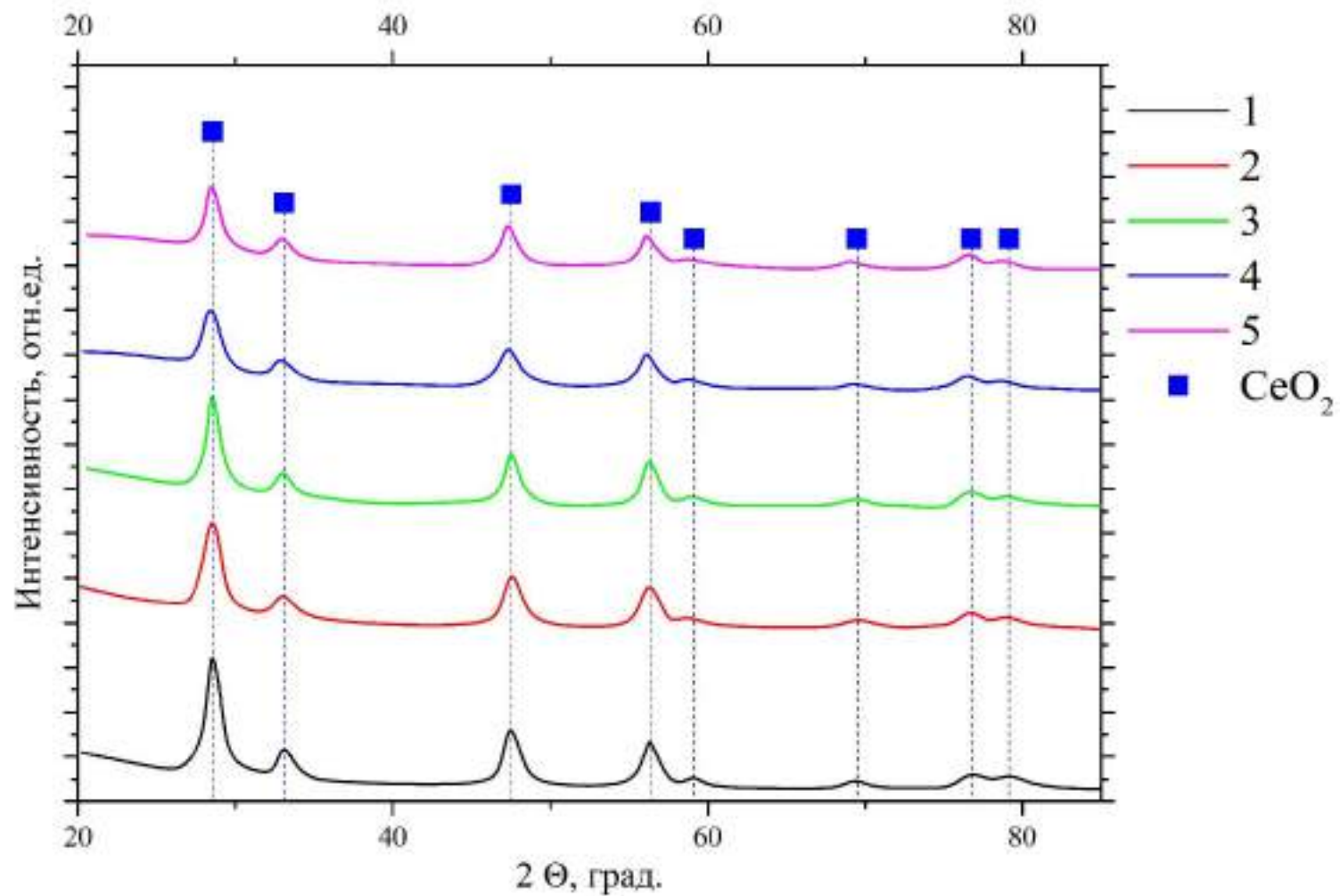


Рисунок 6.1 – Рентгенографическое изображение образцов:

1 –  $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ ; 2 –  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ; 3 –  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Nd}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ ;

4 –  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Sm}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ ; 5 –  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Gd}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$

Таблица 6.1 – Текстуальные характеристики и каталитическая активность синтезированных образцов  $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , где Me — Nd, Sm, Gd, в реакции окисления CO

Состав катализатора	Параметр решетки, $a$ , Å	ОКР, $l$ , нм	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	Температура окисления CO*, Т, °С	
					T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>
$\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$	5,392	19	63	0,101	295	362
$\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{2-\delta}$	5,417	19	78	0,106	272	326
$\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	5,416	18	85	0,107	192	282
$\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	5,420	15	83	0,108	256	343
$\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Nd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	5,429	17	82	0,108	327	385

\* Модельная смесь: CO – 1 об. %; O<sub>2</sub> – 8 об. %; N<sub>2</sub> – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), объемная скорость газовой смеси 10000 ч<sup>-1</sup>, масса катализатора – 0,3 г.

Значение размера кристаллитов, синтезированных образцов находится в диапазоне 15–19 нм. Согласно данным ПЭМ (рисунок 6.2) наблюдается наличие частиц с узким распределением по размерам, образующие агломераты. Согласно изотермам низкотемпературной адсорбции азота (рисунки 6.3-6.4), материалы являются мезопористыми. По данным исследования текстурных характеристик (таблица 6.1) в результате допирования твердого раствора ионами РЗЭ происходит увеличение удельной поверхности.



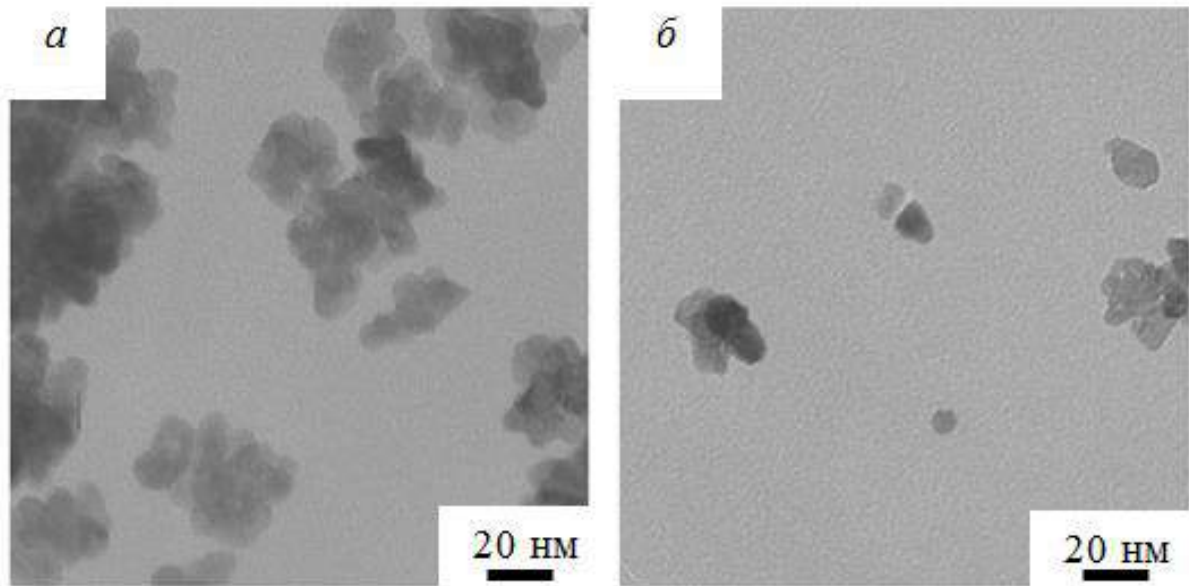


Рисунок 6.2 – Микрофотографии ПЭМ образцов  $\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$  (а),  
 $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Gd}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_2$  (б)

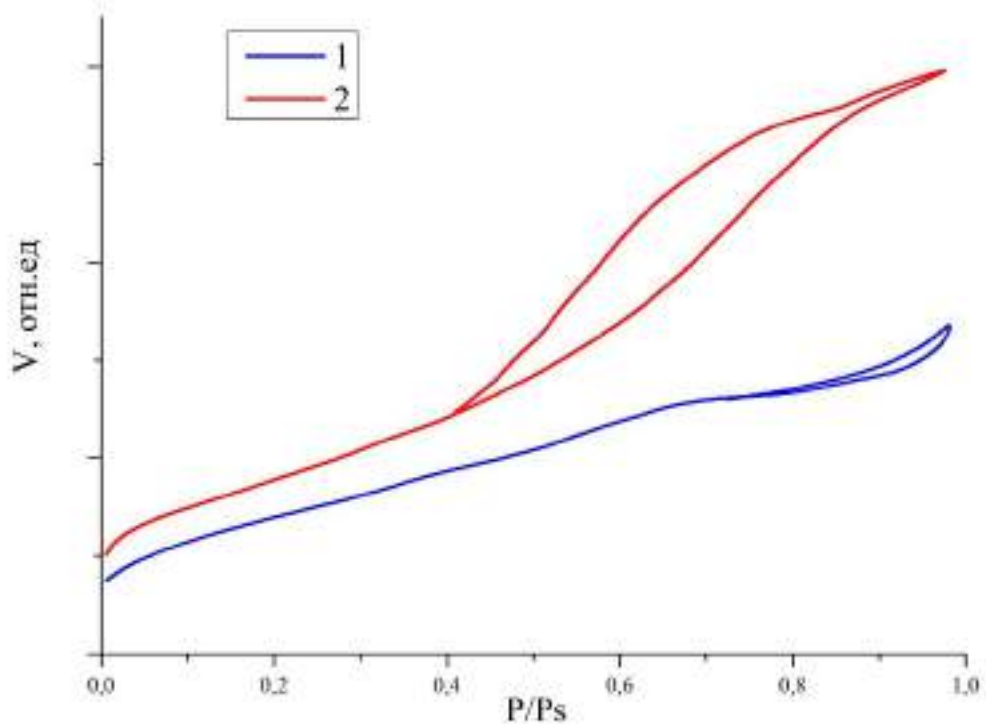


Рисунок 6.3 – Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов:  
 1 –  $\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$ , 2 –  $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Nd}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_2$

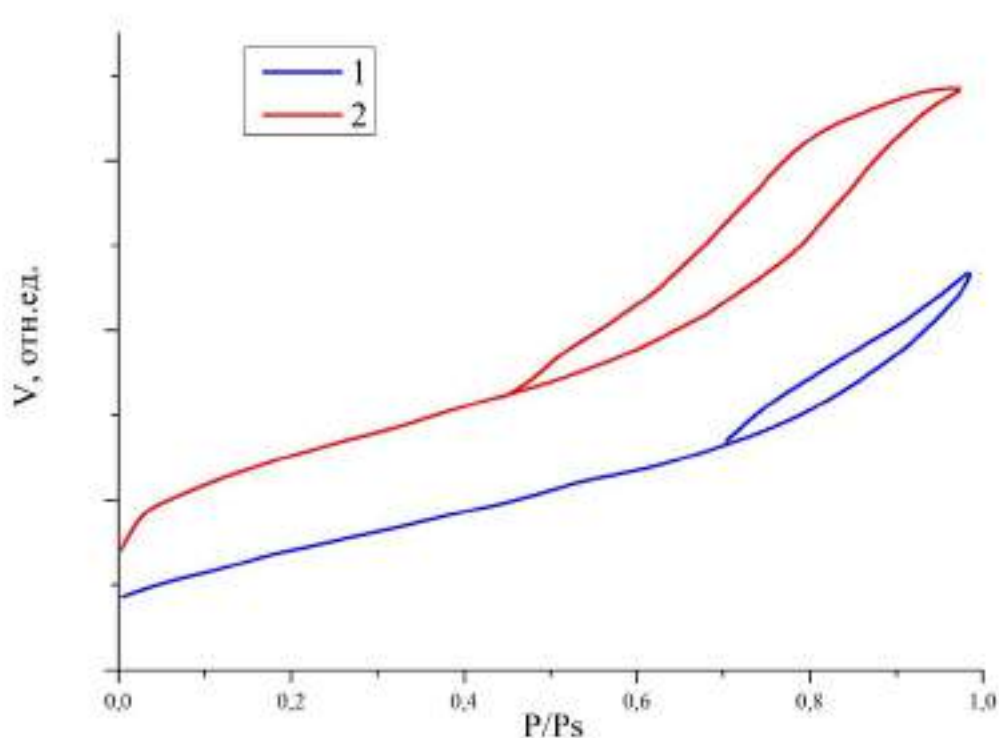


Рисунок 6.4 – Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов:

1 –  $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ , 2 –  $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Gd}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_2$

На рисунке 6.5 представлены каталитические кривые окисления монооксида углерода на синтезированных образцах. Температура 50%-ного окисления CO на твердом растворе  $\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$  составляет 295 °С, а на  $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$  – 272 °С. Наблюдаемое повышение каталитической активности, скорее всего, связано с образованием дополнительных кислородных вакансий, что повышает каталитическую активность в окислительных процессах [185].

Исследование влияния природы допанта на каталитическую активность показало, что наилучший результат продемонстрировал образец с допантом  $\text{Gd}^{3+}$   $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Bi}_{0.05}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  (температура 50 %-ной конверсии – 192 °С)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов  $\text{M}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ , где М - Nd, Sm, Gd, в реакции окисления монооксида углерода / Е. Ю. Либерман, Е. С. Подбельникова, Е. А. Симакина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 5. – С. 622-627. – DOI 10.1134/S0044461819050116.

В данном случае наблюдается корреляция между ионным радиусом допанта (ионные радиусы:  $Gd^{3+}$  - 0,94 Å,  $Sm^{3+}$  - 0,97 Å,  $Nd^{3+}$  - 0,99 Å) и температурой 50 %-конверсии, то есть чем меньше радиус иона-допанта, тем выше каталитическая активность.

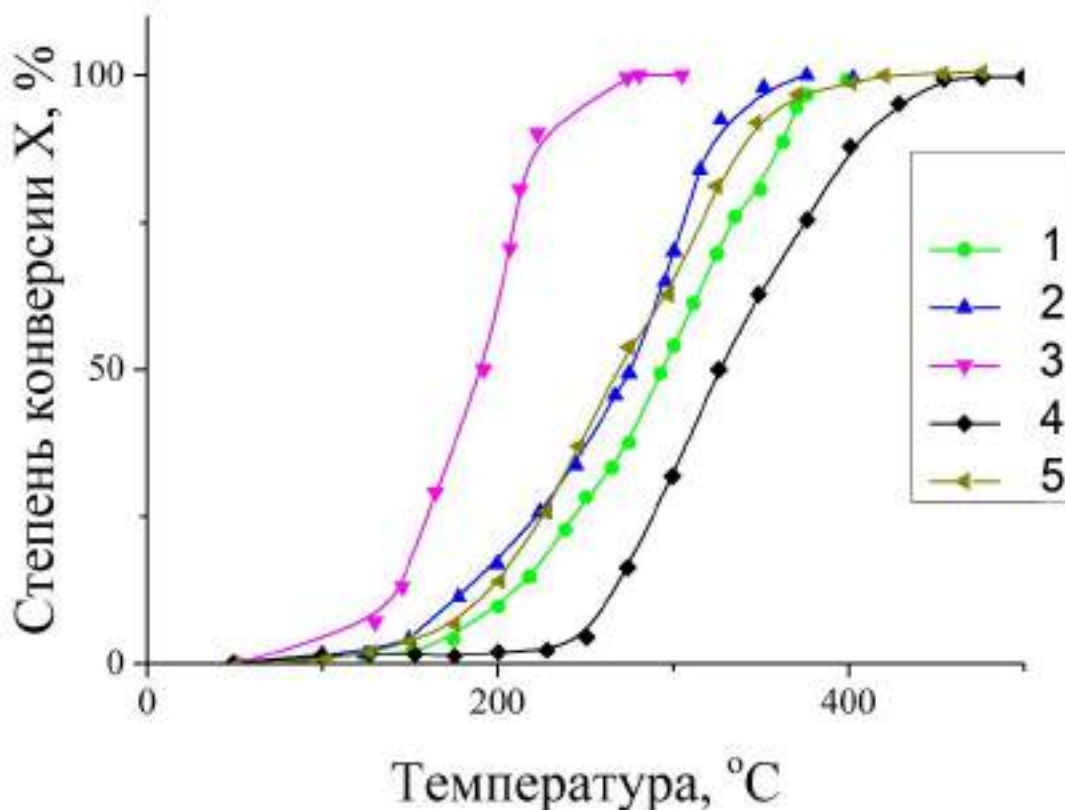


Рисунок 6.5 – Зависимость конверсии CO от температуры для образцов:

1 –  $Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_2$ , 2 –  $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Gd_{0.1}O_2$ , 3 –  $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Gd_{0.05}Bi_{0.05}O_2$ ,

4 –  $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Nd_{0.05}Bi_{0.05}O_2$ , 5 –  $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Sm_{0.05}Bi_{0.05}O_2$ .

**Выводы к главе 6**

Проведенные исследования влияния природы редкоземельного допанта на каталитические свойства синтезированных материалов  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , где M – Nd, Sm, Gd, показали, что наиболее активным является образец, допированный ионами  $\text{Gd}^{3+}$ . При этом температура 50%-конверсии составляет  $192^\circ\text{C}$ . В то время как для  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Nd}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , температура 50%-конверсии составляет  $327^\circ\text{C}$ . В данном случае наблюдается корреляция между ионным радиусом допанта и температурой 50 %-конверсии, т.е. чем меньше радиус иона-допанта, тем выше каталитическая активность<sup>1</sup>. Вероятно, что в случае совместного допирования ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  происходит формирование наиболее дефектной структуры, которая в свою очередь способствует снижению энергетического барьера десорбции кислорода и, как следствие, повышению каталитической активности<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов  $\text{M}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ , где M - Nd, Sm, Gd, в реакции окисления монооксида углерода / Е. Ю. Либерман, Е. С. Подбельникова, Е. А. Симакина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 5. – С. 622-627. – DOI 10.1134/S0044461819050116.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано влияние химической предыстории диоксида церия, а именно метода осаждения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , на дисперсность, текстурные характеристики, электронное состояние компонентов и каталитическую активность в реакциях окисления  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Показано преимущество прямого метода осаждения для синтеза каталитически активных композиций на основе диоксида церия. Так, температура 90%-ного окисления  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ , составляет 328 °C и 535 °C соответственно, в то время как температура 90%-ного окисления  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  для диоксида церия, полученного методом обратного осаждения, 360 °C и 580 °C соответственно. Данная тенденция сохраняется и после импрегнирования палладия на поверхность диоксида церия (предшественник –  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ). Исследование электронного состояния компонентов катализатора  $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$  методом РФЭС показало, что соотношение  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$  составляет 0,40 и соотношение слабосвязанных поверхностных форм кислорода ( $\text{O}_c + \text{O}_v$ ) к кислороду связи  $\text{Ce-O}$  и  $\text{Pd-O}$  ( $(\text{O}_c + \text{O}_v)/(\text{O}_{L\text{Ce}} + \text{O}_{L\text{Pd}})$ ) - 0,46. Палладий находится в двух состояниях:  $\text{Pd}^{+2}$  ( $E_{\text{св}} 337,5$  эВ) ~ 60%,  $\text{Pd}^{+4}$  ( $E_{\text{св}} 338,8$  эВ) ~ 40 %.

2. Наиболее высокая каталитическая активность характерна для образца диоксида церия, синтезированного с применением карбоната аммония, что обусловлено наличием пластинчатой морфологии, развитой удельной поверхности (86 м<sup>2</sup>/г), общего объема пор (0,142 см<sup>3</sup>/г), более высоким по сравнению с другими образцами содержанием  $\text{Ce}^{+3}$  ( $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4} = 0,33$ ) и поверхностных форм кислорода ( $(\text{O}_c + \text{O}_v)/\text{O}_L = 0,99$ ). Его существенным недостатком, ограничивающим дальнейшее применение, является низкая термическая стабильность, о чем свидетельствует уменьшение удельной поверхности до 26 м<sup>2</sup>/г после 6 часов работы катализатора.

3. Твердые растворы  $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{V}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  проявляют высокую активность в реакциях окисления  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Формирование кристаллических фаз наблюдается при температурах выше 600 °C при продолжительности прокаливания 2 ч. Образование флюоритоподобного твердого раствора наблюдается при содержании  $\text{Mn} \sim$

20 мол. %. Показано, что каталитическая активность  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  превосходит активность образца сравнения  $\text{PdO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При этом температура 90%-ного окисления  $\text{CH}_4$  в присутствии катализаторов  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  на  $\sim 100$  °C и 130°C ниже по сравнению с образцом сравнения  $\text{PdO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что демонстрирует целесообразность применения синтезированных сложнооксидных композиций в качестве носителя активного компонента - палладия.

4. Образование твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  происходит при содержании олова не более 15 мол. %. Образцы проявляют высокую активность в реакциях окисления CO и  $\text{CH}_4$ , которая изменяется в следующей последовательности:



Наиболее активной композицией является  $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$ : температура 90%-ного окисления CO и  $\text{CH}_4$  составляет 236 °C и 552 °C соответственно. Показана возможность применения синтезированных твердых растворов в качестве носителя – Ni для получения синтез-газа методом кислородной конверсии метана. Установлено, что введение в состав твердого раствора  $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$  циркония в количестве 10 мол. % способствует повышению термической устойчивости образца. Катализатор 15%Ni/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Sn}_{0,10}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_2$  проявляет высокую активность в процессе получения синтез-газа методом кислородной конверсии метана (температура 90% конверсии  $\text{CH}_4$  550 °C).

5. Проведенные исследования влияния природы редкоземельного допанта на каталитические свойства многокомпонентных твердых растворов  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Vi}_{0,05}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , где Me — Nd, Sm, Gd, показали, что наиболее активным является образец, допированный ионами  $\text{Gd}^{+3}$ . Температура 50 %-конверсии в присутствии  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Vi}_{0,05}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  составляет 192 °C. Установлено наличие корреляции между ионным радиусом допанта и температурой 50 %-конверсии CO. По-видимому, в случае совместного допирования ионами  $\text{Vi}^{+3}$  и  $\text{Gd}^{+3}$  происходит формирование наиболее дефектной структуры, что способствует повышению каталитической активности.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

- ROS – Reactive oxygen species - активные формы кислорода;
- OSC – способность накапливать кислород (Oxygen Storage Capacity);
- SMSI – сильное взаимодействие металл-носитель (strong metal-support interaction);
- TWC – трёхмаршрутный катализатор (Three Way Catalyst);
- БДХ – метод Баррета-Джойнера-Халенды (Barrett-Joyner-Halenda);
- БЭТ – метод Брунауэр-Эммет-Теллер (Brunauer–Emmett–Teller);
- ГМТА – гексаметилентетрамин;
- ГХ – газовая хроматография;
- ИК – инфракрасный;
- МВИ – микроволновое излучение;
- НЧ – наночастицы;
- ОКР – область когерентного рассеивания
- ООН – Организация Объединённых Наций;
- ПАВ – поверхностно-активное вещество;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопии;
- РЗМ – редкоземельные металлы;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ;
- СЭМ – сканирующий электронный микроскоп;
- ТАК – теория активированного комплекса;
- УФ – ультрафиолетовое;
- ЭВМ – электронно-вычислительная машина;
- ЭД – электронная дифракция;
- ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ekins P. Global environment outlook GEO-6 healthy planet, healthy people / P. Ekins, J. Gupta, P. Boileau. – Cambridge : University Printing House, 2019. – 745 p.
2. Матышак В. А. Образование и превращения поверхностных соединений при взаимодействии этанола с Cu/CeO<sub>2</sub> по данным ИК-спектроскопии in situ / В. А. Матышак, О. Н. Сильченкова, В. Ю. Бычков, Ю. П. Тюленин // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59, № 3. – С. 324–331.
3. Химия и технология редких и рассеянных элементов / под редакцией К. А. Большакова. – Москва : Высшая школа, 1976. – Ч. 2. – 360 с.
4. Tang W.-X. Nanostructured cerium oxide: preparation, characterization, and application in energy and environmental catalysis / W.-X. Tang // Materials Research Society. – 2016. – Vol. 6. – P. 311-329.
5. Неницеску К. Общая химия / К. Неницеску. – Москва : Мир, 1968. – 635 с.
6. Yashima M. Crystal and electronic structures, structural disorder, phase transformation, and phase diagram of ceria–zirconia and ceria-based materials / M. Yashima // Catalysis by Ceria and Related Materials. – London : Imperial College Press, 2013. – P. 1-40.
7. Deshpande S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide / S. Deshpande, S. Patil, S. V. N. T. Kuchibhatla, S. Seal // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – P. 133113.
8. Медведев Д. А. Наноструктурированные композитные материалы на основе оксида церия и церата бария / Д. А. Медведев, Е. Ю. Пикалова, А. К. Демин [и др.] // Физическая химия нанокластеров и наноматериалов. – 2013. – Т. 87, № 2. – С. 275–283.
9. Höcker J. The cubic-to-hexagonal phase transition of cerium oxide particles: dynamics and structure / J. Höcker, J.-O. Krispeneit, T. Schmidt [et al.] // Nanoscale. – 2017. – Vol. 9. – P. 9352-9358.



10. Namai Y. Atom-resolved noncontact atomic force microscopic and scanning tunneling microscopic observations of the structure and dynamic behavior of CeO<sub>2</sub> (111) surfaces / Y. Namai, K. I. Fukui, Y. Iwasawa // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 85, № 2-4. – P. 79-91.

11. Duprez D. Oxygen Storage and Mobility on Model Three-Way Catalysts / D. Duprez, C. Descorme, T. Birchem, E. Rohart // *Topics in Catalysis*. – 2001. – Vol. 16. – P. 49-56.

12. Li P. A review on oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub>-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control / P. Li, X. Chen, Y. Li, J. W. Schwank // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 327. – P. 90-115.

13. Иванов В. К. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение / В. К. Иванов, А. Б. Щербаков, А. Е. Баранчиков, В. В. Козик. – Томск : Издательство Томского университета, 2013. – 284 Р.

14. Choi Y. M. Characterization of O<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> interactions using in situ Raman spectroscopy and first-principle-calculations / Y. M. Choi, H. Abernathy, H.-T. Chen [et al.] // *ChemPhysChem*. – 2006. – Vol. 7, № 9. – P. 1957-1963.

15. Кнунянц И. Л. Химический энциклопедический словарь / И. Л. Кнунянц. – Москва : Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.

16. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А. Г. Хачатурян. – Москва : Наука, 1974. – 384 с.

17. Bai W. Thermophoresis-assisted vapor phase synthesis of CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> nanoparticles / W. Bai, K. L. Chjoy, N. H. J. Stelzer, J. Scoonman // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 116. – P. 225-228.

18. Zagaynov I. V. Perspective ceria-based solid solutions Gd<sub>x</sub>Bi<sub>0.2-x</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> / I. V. Zagaynov, S. V. Fedorov, A. A. Konovalov, O. S. Antonova // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 203. – P. 9–12.

19. Иванова А. С. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO<sub>2</sub> / А. С. Иванова // *Кинетика и катализ*. – 2009. – Т. 50, № 6. – С. 831–849.

20. Kozlov A. I. Effect of Preparation Method and Redox Treatment on the Reducibility and Structure of Supported Ceria–Zirconia Mixed Oxide / A. I. Kozlov, D. H. Kim, A. Yezerets [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2002. – Vol. 209, № 2. – P. 417-426.
21. Li M. Effect of doping elements on catalytic performance of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions / M. Li, Z. Liu, Y. Hu, M. Wang, H. Li // *Journal of Rare Earths*. – 2008. – V. 26, № 3. – P. 357-361.
22. Mamontov E. Lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia / E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – V. 104, № 47. – P. 11110-11116.
23. Zhao B. Preparation of Ce<sub>0,67</sub>Zr<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub> mixed oxides as supports of improved Pd-only three-way catalysts / B. Zhao, G. Li, Q. Wang, R. Zhou // *Applied catalysis B: Environmental*. – 2010. – V. 96, № 3-4. – P. 338-349.
24. Liu B. Oxygen Vacancy Promoting Dimethyl Carbonate Synthesis from CO<sub>2</sub> and Methanol over Zr-doped CeO<sub>2</sub> Nanorods / B. Liu, C. Li, G. Zhang, X. Yao, S. S. C. Chuang, Z. Li // *ACS Catal*. – 2018. – V. 8, № 11. – P. 10446–10456.
25. Meng L. Preparation of ceria–zirconia solid solution with enhanced oxygen storage capacity and redox performance / L. Meng, L. Liu, X. Zi, H. Dai, Z. Zhao, W. Xinping, H. He // *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*. – 2010. – V. 4. – P. 164–171.
26. Fornasiero P. Rh-Loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural- Properties / P. Fornasiero, R. Dimonte, G. R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani // *Journal of Catalysis*. – 1995. – V. 151, № 1. – P. 168-177.
27. Grieshammer S. Modeling Oxygen Ion Migration in the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Solution / S. Grieshammer, S. Eisele, J. Koettgen // *J. Phys. Chem. C*. – 2018. – № 122. – P. 18809–18817.

28. Dutta U. V. Reducibility of  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ : Origin of enhanced oxygen storage capacity / U. V. Dutta, T. Waghmare, M. S. Baidya, K. R. Hegde, P. R. Priolkar // *Catalysis Letters*. – 2006. – V. 108, № 3-4. – P. 165-172.
29. Liu J. Structure, synthesis, and catalytic properties of nanosize cerium-zirconium-based solid solutions in environmental catalysis / J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, J. Liu // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2019. – V. 40. – P. 1438–1487.
30. Damma D. Ceria–zirconia mixed oxides: Synthetic methods and applications / D. Damma, L.H. Reddy, S. E. Park, B. M. Reddy // *Catalysis Reviews*. – 2018. – V. 60, № 2. – P. 1-101.
31. Hosokawa S. Synthesis of  $CeO_2$ – $ZrO_2$  solid solution by glycothermal method and its oxygen release capacity / S. Hosokawa, S. Imamura, S. Iwamoto, M. Inoue // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. – V. 31, № 4. – P. 2463-2470.
32. Подзорова Л. И. Азообразование в наносистеме  $Al_2O_3$ – $ZrO_2$ – $CeO_2$ , модифицированной катионами кальция / Л. И. Подзорова, А. А. Ильичева, О. И. Пенькова, В. П. Сиротинкин, О. С. Антонова, А. А. Коновалов // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54, № 5. – С. 475–481.
33. Hu Z. Effect of Dopants on the Energy of Oxygen-Vacancy Formation at the Surface of Ceria: Local or Global? / Z. Hu, H. Metiu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115, № 36. – P. 17898–17909.
34. Benalda A. Effect of the Preparation Method on the Structural and Catalytic Properties of  $MnO_x$ - $CeO_2$  Manganese Oxides / A. Benalda, A. Djadoun, H. Guessis, A. Barama // *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. – 2013. – V. 2, № 1. – P. 01PCS105.
35. Shi L. Low-temperature catalytic combustion of methane over  $MnO_x$  –  $CeO_2$  mixed oxide catalysts / L. Shi, W. Chu, F. Qu, S. Luo // *Catalysis Letters*. – 2007. – V. 113, № 1-2. – P. 59 – 64.
36. Qi G. Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with  $NH_3$  over  $MnO_x$ - $CeO_2$  catalyst / G. Qi, R. T. Yang // *Journal of Catalysis*. – 2003. – V. 217, № 2. – P. 434-441.

37. Булавченко О. А. Исследование совместного термического разложения оксалатов марганца и церия на воздухе и в инертной среде / О. А. Булавченко, З. С. Винокуров, О. А. Николаева, Т. Н. Афонасенко, С. В. Цыбуля // Журнал Структурной Химии. – 2021. – Т. 62, № 3. – С. 497-510.

38. Rajkumar T. Surface Engineering of CeO<sub>2</sub> Catalysts: Differences Between Solid Solution Based and Interfacially Designed Ce<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> and MO/CeO<sub>2</sub> (M = Zn, Mn) in CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reaction / T. Rajkumar, A. Sapi, M. Abel [et al.] // Catalysis Letters. – 2021. – V. 151. – P. 3477–3491.

39. Liwei J. Redox behaviors and structural characteristics of Mn<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>x</sub> and Mn<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>x</sub> / J. Liwei, A. Meiqing, W. Jun, H. Zhichang // Journal of Rare Earths. – 2008. – V. 26, № 4. – P. 523-527.

40. Zhou G. A Study of Cerium–Manganese Mixed Oxides for Oxidation Catalysis / G. Zhou, P. R. Shah, R. J. Gorte // Catalysis Letters. – 2007. – V. 120, № 3-4. – P. 191-198.

41. Gan L. MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for effective NO<sub>x</sub> reduction in the presence of chlorobenzene / L. Gan, K. Li, S. Xiong, Y. Zhang, J. Chen, Y. Peng, J. Li // Catalysis Communications. – 2018. – V. 117. – P. 1-4.

42. Yang M. Roles of Oxygen Vacancies of CeO<sub>2</sub> and Mn-Doped CeO<sub>2</sub> with the Same Morphology in Benzene Catalytic Oxidation / M. Yang, G. Shen, Q. Wang, K. Deng, M. Liu, Y. Chen, Y. Gong, Z. Wang // Molecules. – 2021. – V. 26. – P. 6363.

43. Zhang T.-Y. Synthesis, characterization of CuO/Ce<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation / T.-Y. Zhang, S.-P. Wang, Y. Yu, X.-Z. Guo, S.-R. Wang, S.-M. Zhang, S.-H. Wu // Catalysis Communications. – 2008. – V. 9, № 6. – P. 1259-1264.

44. Gambhire A. B. Synthesis and characterization of high surface area CeO<sub>2</sub>-doped SnO<sub>2</sub> nanomaterial / A. B. Gambhire, M. K. Lande, S. B. Kalokhe, M. D. Shirsat, K. R. Patil, R. S. Gholap, B. R. Arbad // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – V. 112, № 3. – P. 719-722.

45. Ayastuy J. L. Synthesis and characterization of low amount tin-doped ceria ( $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ) for catalytic CO oxidation / J. L. Ayastuy, A. Iglesias-González, M. A. Gutiérrez-Ortiz // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 244. – P. 372-381.
46. Yao X. Correlation between the physicochemical properties and catalytic performances of  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  mixed oxides for NO reduction by CO / X. Yao, Y. Xiong, W. Zou, L. Zhang, S. Wu, X. Dong, F. Gao, Y. Deng, C. Tang, Z. Chen, L. Dong, Y. Chen // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 144. – P. 152-165.
47. Somacescu S. Mesoporous nanocomposite sensors based on  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2-\delta}$  metastable solid solution with high percentage of  $\text{Ce}^{3+}$  valence state for selective detection of  $\text{H}_2$  and CO / S. Somacescu, P. Osiceanu, J. M. Calderon Moreno, L. Navarrete, J. M. Serra // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – V. 179. – P. 78–88.
48. Gupta A. Structure of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  and its relation to oxygen storage property from first-principles analysis / A. Gupta, A. Kumar, M. S. Hedge, U. V. Waghmare // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 132. – P. 194702.
49. Pan M. Enhanced oxygen storage capacity of  $\text{CeO}_2$  with doping-induced unstable crystal structure / M. Pan, S. Zhang, Y. Xu, R. Li // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 448. – P. 435-443.
50. Zhang Z. Sn-induced CuO  $\text{CeO}_2$  catalysts with improved performance for CO preferential oxidation in  $\text{H}_2$ -rich streams / Z. Zhang, K. Chen, J. Lu [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46, № 43. – P. 22508-22518.
51. Slavinskaya E. M. Thermal activation of Pd/ $\text{CeO}_2$ - $\text{SnO}_2$  catalysts for low-temperature CO oxidation / E. M. Slavinskaya, A. V. Zadesenets, O. A. Stonkus [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – V. 277. – P. 119275.

52. Полежаева О. С. Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия, допированного РЗЭ / О. С. Полежаева, Е. А. Долгополова, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов, Ю. Д. Третьяков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 2. – С. 154–159.
53. Долгополова Е. А. Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием, в присутствии гексаметилентетрамина / Е. А. Долгополова, О. С. Иванова, В. К. Иванов, Ф. Ю. Шариков [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 10. – С. 1387–1391.
54. Синев М. Ю. Динамика и термохимия поглощения кислорода смешанным Се–Pr-оксидом / М. Ю. Синев, З. Т. Фаттахова, В. Ю. Бычков, В. И. Ломоносов, Ю. А. Гордиенко // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92, № 3. – С. 379–385.
55. Gunasekaran S. Rare Earth Element (REE)  $\text{Nd}^{3+}$  Doped  $\text{CeO}_2$  Nanoparticles Using Aloe vera Leaf Extract: Structural, Optical and Antimicrobial Activity / S. Gunasekaran, A. Dinesh, A. Silambarasu, V. Thirumurugan, S. Shankar // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2019. – V. 19, № 7. – P. 3964–3970.
56. Sun Q. Effects of rare-earth doping on the ionic conduction of  $\text{CeO}_2$  in solid oxide fuel cells / Q. Sun, Z. Fu, Z. Yang // Ceramics International. – 2018. – V. 44, № 4. – P. 3707–3711.
57. Zhang G. Research on the synergistic doped effects and the catalysis properties of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  co-doped  $\text{CeO}_2$  solid solutions / G. Zhang, Y. Li, Z. Hou, J. Xu, Q. Wang, Y. Zhang // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – V. 264. – P. 148–155.
58. Ильичева А. Н. Активность катализаторов  $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$  в реакции окисления СО кислородом в избытке водорода / А. Н. Ильичева, М. Я. Быховский, З. Т. Фаттахова, Д. П. Шашкина, В. Н. Корчак // Кинетика и катализ. – 2021. – Т. 62, № 1. – С. 44–54.

59. Kurapova O. Yu. Phase formation, stability and heat capacity of ternary  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solutions / O. Yu. Kurapova, A. G. Glukharev, A. S. Borisova, S. N. Golubev, V. G. Konakov // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 242, № 122547.

60. Patarroyo J. Hollow PdAg-CeO<sub>2</sub> heterodimer nanocrystals as highly structured heterogeneous catalysts / J. Patarroyo, J. A. Delgado, F. Merkoçi, A. Genç, G. Sauthier, J. Llorca, J. Arbiol, N. G. Bastus, C. Godard, C. Claver, V. Puntès // *Scientific Reports*. – 2019. – V. 9, № 18776. – P. 1-8.

61. Piella J. Seeded-Growth Aqueous Synthesis of Colloidal-Stable Citrate-Stabilized Au/CeO<sub>2</sub> Hybrid Nanocrystals: Heterodimers, Core@Shell, and Clover- and Star-Like Structures / J. Piella, A. Gonzalez-Febles, J. Patarroyo, J. Arbiol, N. G. Bastús, V. Puntès // *Chem. Mater.* – 2019. – V. 31, № 19. – P. 7922–7932.

62. Гаврилова Н. Н. Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$  : дисс. ...д-ра хим. наук / Гаврилова Наталья Николаевна; Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева. – Москва, 2021. – 326 с.

63. Akbari A. Zinc-doped cerium oxide nanoparticles: Sol-gel synthesis, characterization, and investigation of their in vitro cytotoxicity effects / A. Akbari, M. Khammar, D. Taherzadeh, A. Rajabian, A. Khorsand Zak, M. Darroudi // *Journal of Molecular Structure*. – 2017. – V. 1149, № 5. – P. 771-776.

64. Харланов А. Н. Зависимость физико-химических и каталитических свойств оксида  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  от метода синтеза / А. Н. Харланов, А. О. Туракулова, А. В. Леванов, В. В. Лунин // *Журнал физической химии*. – 2018. – Т. 92, № 4. – С. 577–588.

65. Yang X. Large-Pore Mesoporous  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  Solid Solutions with In-Pore Confined Pt Nanoparticles for Enhanced CO Oxidation / X. Yang, X. Cheng, J. Ma, Y. Zou, W. Luo, Y. Deng // *Small*. – 2019. – № 1903058. – P. 1-12.

66. Liu W. The synthesis of CeO<sub>2</sub> nanospheres with different hollowness and size induced by copper doping / W. Liu, X. Liu, L. Feng, J. Guo, A. Xie, S. Wang, J. Zhang, Y. Yang // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6, № 18. – P. 10693–10700.

67. Gao F. Fast Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles and Nanorods / F. Gao, Q. Lu, S. Komarneni // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2006. – V. 6, № 12. – P. 3812-3819.
68. Морозова О. С. Механохимический синтез альтернативный эффективный метод приготовления композитных катализаторов / О. С. Морозова, А. А. Фирсова, Ю. П. Тюленин, Г. А. Воробьева, А. В. Леонов // *Кинетика и катализ*. – 2020. – Т. 61, № 5. – С. 741–748.
69. Dhara A. Effect of lattice distortion in optical properties of CeO<sub>2</sub> nanocrystals on Mn substitution by mechanical alloying / A. Dhara, S. Sain, P. Sadhukhan, S. Das, S. K. Pradhan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 786. – P. 215-224.
70. Polychronopoulou K. Nano-architectural advancement of CeO<sub>2</sub>-driven catalysis via electrospinning / K. Polychronopoulou, M. Abi Jaoude // *Surface & Coatings Technology*. – 2018. – № 350. – P. 245–280.
71. Liu Z. Thermally Stable RuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> Nanofiber Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation / Z. Liu, Y. Lu, M. P. Confer, H. Cui, J. Li, Y. Li, Y. Wang, S. C. Street, E. K. Wujcik, R. Wang // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2020. – V. 3, № 8. – P. 8403–8413.
72. Rangaswamy A. Rare earth metal doped CeO<sub>2</sub>-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures / A. Rangaswamy, P. Sudarsanam, B. M. Reddy // *Journal of Rare Earths*. – 2015. – V. 33, № 11. – P. 1162–1169.
73. Azambre B. Effects of a Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub> catalyst and NO<sub>2</sub> on the kinetics of diesel soot oxidation from thermogravimetric analyses / B. Azambre, S. Collura, P. Darcy, J. M. Trichard, P. Da Costa, A. García-García, A. Bueno-López // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – V. 92, № 3. – P. 363-371.
74. Li F. Synthesis of MO<sub>2</sub> (M = Si, Ce, Sn) nanoparticles by solid-state reactions at ambient temperature / F. Li, X. Yu, H. Pan, M. Wang, X. Xin // *Solid State Sciences*. – 2000. – V. 2, № 8. – P. 767–772.



75. Morris V. Comparison of the preparation of cerium dioxide nanocrystallites by forward (base to acid) and reverse (acid to base) precipitation / V. Morris, P. G. Fleming, J. D. Holmes, M. A. Morris // *Chemical Engineering Science*. – 2013. – V. 91. – P. 102-110.

76. Hirano M. Preparation of monodispersed cerium (IV) oxide particles by thermal hydrolysis: influence of the presence of urea and Gd doping on their morphology and growth / M. Hirano, M. J. Inagaki // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – V. 10. – P. 473-477.

77. Li S. Design and construct  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  materials with controlled structures via co-precipitation method by using different precipitants / S. Li, J. Deng, L. Xiong, J. Wang, Y. Chen, Y. Jiao, L. Jiang, Y. Dan // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44 (17). – P. 20929-20938.

78. Pojanavaraphan C. Effect of catalyst preparation on  $\text{Au/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  and  $\text{Au-Cu/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  for steam reforming of methanol / C. Pojanavaraphan, A. Luengnaruemitchai, E. Gulari // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38, № 3. – P. 1348-1362.

79. Проценко Т. В. Получение оксида церия (IV) с высокой удельной поверхностью: дисс. ... канд. техн. наук / Проценко Татьяна Викторовна. – Москва, 2000. – 146 с.

80. Arai S. Valence Change of Cations in Ceria-Zirconia Solid Solution Associated with Redox Reactions Studied with Electron Energy-Loss Spectroscopy / S. Arai, S. Muto, J. Murai, T. Sasaki, Y. Ukyo // *Materials Transactions*. – 2004. – V. 45, № 10. – P. 2951–2955.

81. Dehghani F. Синтез и изучение физико-химических свойств, смешанных металл-оксидных наночастиц ( $\text{CeNiO}_3$ ,  $\text{CeZrO}_4$ ,  $\text{CeCaO}_3$ ) для применения в процессах адсорбции и каталитического окисления–разложения асфальтенов различной химической структуры / F. Dehghani, S. Ayatollahi, S. Bahadorikhalili, M. Esmaeilpour // *Нефтехимия*. – 2020. – V. 60, № 4. – P. 442–455.

82. Tok A. I. Y. Carbonate Co-precipitation of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> solid solution nano-particles / A. I. Y. Tok, L. H. Luo, F. Y. C. Boey // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – V. 383, № 2. – P. 229-234.

83. Симоненко Т. Л. Синтез одномерных наноструктур оксида CeO<sub>2</sub>-10% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом программируемого соосаждения в присутствии поливинилового спирта / Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов // *Журнал неорганической химии*. – 2019. – Т. 64, № 12. – С. 1239–1245.

84. Wang Q. Preparation of a CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> based nano-composite with enhanced thermal stability by a novel chelating precipitation method / Q. Wang, F. Du, Y. Hou, Y. Zhang, M. Cui, Y. Zhang // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, № 23. – P. 33057-33063.

85. Letichevsky S. Obtaining CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions / S. Letichevsky, C. A. Tellez, R. R. de Avillez, M. I. P. da Silva, M. A. Fraga, L. G. Appel // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005. – V. 58, № 3-4. – P. 203-210.

86. Yang W. Syntheses and Applications of Noble-Metal-free CeO<sub>2</sub>-Based Mixed-Oxide Nanocatalysts / W. Yang, X. Wang, S. Song, H. Zhang // *Chem*. – 2019. – V. 5. – P. 1743–1774.

87. Eaimsumang S. Effect of synthesis time on morphology of CeO<sub>2</sub> nanoparticles and Au/CeO<sub>2</sub> and their activity in oxidative steam reforming of methanol / S. Eaimsumang, S. Wongkasemjit, S. Pongstabode [et al.] // *Journal of Rare Earths*. – 2019. – V. 37, № 8. – P. 819-828.

88. Ramachandran M. Role of pH on synthesis and characterization of cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) nano particles by modified co-precipitation method / M. Ramachandran, R. Subadevi, M. Sivakumar // *Vacuum*. – 2019. – V. 161. – P. 220-224.

89. Wang Q. The effect of precipitation pH on thermal stability and structure of  $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}(\text{LaPr})_{0.1}\text{O}_2$  oxides prepared by co-precipitation method / Q. Wang, M. Cui, Y. Hou, Q. Zhong, M. Yue, X. Huang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 712. – P. 431-436.

90. Xin Y. Rare-earth (Nd, Sm, Eu, Gd and Y) enhanced  $\text{CeO}_2$  solid solution nanorods prepared by co-precipitation without surfactants / Y. Xin, Y. Qi, X. M. Z. Wang, Z. Zhang, S. Zhang // *Materials Letters*. – 2010. – V. 64, № 23. – P. 2659-2662.

91. Shlapa Y. Cerium dioxide nanoparticles synthesized via precipitation at constant pH: Synthesis, physical-chemical and antioxidant properties / Y. Shlapa, S. Solopan, V. Sarnatskaya [et al.] // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2022. – V. 220. – P. 112960.

92. Cui Y. The influence of precipitation temperature on the properties of ceria–zirconia solid solution composites / Y. Cui, R. Fang, H. Shang, Z. Shi, M. Gong, Y. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 628. – P. 213-221.

93. Chen J.-C. Effect of calcination temperature on the crystallite growth of cerium oxide nano-powders prepared by the co-precipitation process / J.-C. Chen, W.-C. Chen, Y.-C. Tien, C.-J. Shih // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 496, № 1-2. – P. 364-369.

94. Bourja L. Synthesis and characterization of nanosized  $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$  solid solutions for catalytic applications / L. Bourja, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, S. Villain, J. R. Gavarri // *Journal of Taibah University for Science*. – 2010. – V. 4, № 1. – P. 1-10.

95. Vantomme A. Surfactant–assisted large–scale preparation of crystalline  $\text{CeO}_2$  nanorods / A. Vantomme, Z. Y. Yuan, G. H. Du, B. L. Su // *Langmuir*. – 2005. – V. 21, № 3. – P. 1132–1135.

96. Малыгин А. А. Перспективы развития химии и технологии неорганических материалов вида «ядро-оболочка» // *ИХС РАН - 80 лет. Современные проблемы неорганической химии: сборник статей*. – Санкт-Петербург : Арт-Экспресс, 2016. – С. 240-260.

97. Zhen J.  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2$  Core@Shell Cubes: Designed Synthesis and Optimization of Catalytic Properties / J. Zhen, X. Wang, D. Liu, S. Song, Z. Wang, Y. Wang, J. Li, F. Wang, H. Zhang // *Chemistry - A European Journal*. – 2014. – V. 20, № 15. – P. 4469-4473.

98. Zhao H. Highly Dispersed  $\text{CeO}_2$  on  $\text{TiO}_2$  Nanotube: A Synergistic Nanocomposite with Superior Peroxidase-Like Activity / H. Zhao, Y. Dong, P. Jiang, G. Wang, J. Zhang // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – V. 7. – P. 6451–6461.

99. Kaplin I. Yu. Template Synthesis of Porous Ceria-Based Catalysts for Environmental Application / I. Yu. Kaplin, E. S. Lokteva, E. V. Golubina, V. V. Lunin // *Molecules*. – 2020. – V. 25, № 18. – P. 4242.

100. Волков А. А. Синтез и фотокаталитическая активность волокнистых наноструктур оксида церия(IV) / А. А. Волков, Т. Б. Бойцова, В. М. Стожаров, Е. И. Исаева // *Журнал общей химии*. – 2020. – Т. 90, № 2. – С. 308–314.

101. Li S. Copper doped ceria porous nanostructures towards a highly efficient bifunctional catalyst for carbon monoxide and nitric oxide elimination / S. Li, N. Wang, Y. Yue, G. Wang, Z. Zu, Y. Zhang // *Chemical Science*. – 2015. – V. 6, № 4. – P. 2495-2500.

102. Tang D. Phase Transitions in binary  $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$  System prepared by a sol-gel Method / D. Tang, X. Wang, T. Zhang // *Solid State Phenomena*. – 2006. – V. 118. – P. 555-560.

103. Brinker C. J. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* / C. J. Brinker, G. W. Scherer. – San-Diego : Academic Press, 1990. – 908 p.

104. Antonova A. A. Synthesis and some properties of cerium dioxide hydrosols / A. A. Antonova, O. V. Zhilina, G. G. Kagramanov, K. I. Kienskaya, V. V. Nazarov, I. A. Petropavlovskii, I. E. Fanasyutkina // *Colloid Journal*. – 2001. – V. 63, № 6. – P. 662–667.

105. Ferrara M. C. Preparation and characterization of close-packed nanostructured sol-gel ceria thin films prepared using cerium-sec-butoxide as precursor / M. C. Ferrara, E. Piscopiello, A. M. Laera, L. Pilloni, S. Mazzarelli, L. Tapfer // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2011. – V. 60. – P. 333–339.

106. Загайнов И. В. Синтез и каталитические свойства мезопористых наноматериалов на основе  $\text{CeO}_2$  : дисс. ... канд. хим. наук / Загайнов Игорь Валерьевич. – Москва, 2013. – 161 с.

107. Duran P. Cerium (IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method / P. Duran, F. Capel, D. Guitierrez, J. Tartaj, C. Moure // *The Journal of the European Ceramic Society*. – 2002. – V. 22. – P. 1711–1721.

108. Ильичев А. Н. Влияние содержания Zr на активность катализаторов 5%  $\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  в реакции окисления со кислородом в избытке водорода / А. Н. Ильичев, М. Я. Быховский, З. Т. Фаттахова, Д. П. Шашкин, Ю. Е. Федоров, В. А. Матышак, В. Н. Корчак // *Кинетика и катализ*. – 2019. – Т. 60, № 5. – С. 654-664.

109. Морозова Л. В. Синтез нанокристаллических порошков в системе  $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$  цитратным золь-гель-методом / Л. В. Морозова // *Неорганические материалы*. – 2021. – Т. 57, № 2. – С. 163–172.

110. Химическая энциклопедия / под ред. И. Л. Кнунянца. – Москва : Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 623 с.

111. Hirano M. Hydrothermal synthesis of two types of cerium carbonate particles / M. Hirano, E. Kato // *Journal of Materials Science Letters*. – 1999. – V. 18. – P. 403-405.

112. Byrappa K. Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing / K. Byrappa, M. Yoshimura. – New York : William Andrew Publishing, 2000. – 870 с. – ISBN 0-8155-1445-X.

113. Byrappa K. Hydrothermal technology for nanotechnology / K. Byrappa, T. Adschiri // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2007. – № 53. – P. 117-166.

114. Mahmud W. E. Microwave assisted hydrothermal synthesis of engineered cerium oxide nanopowders / W. E. Mahmud, A. Faidah // The Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32. – P. 3537–3541.

115. Bonamartini A. Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave–hydrothermal method / A. Bonamartini, F. Bondioli, A. M. Ferrari, T. Manfredini // Materials Research Bulletin. – 2006. – V. 41. – P. 38–44.

116. Balamurugan A. Hydrothermal synthesis of samarium (Sm) doped cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles: Characterization and antibacterial activity / A. Balamurugan, M. Sudha, S. Surendhiran, R. Anandarasu, S. Ravikumar, Y. A. Syed Khadar // Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 26, № 4. – P. 3588-3594.

117. dos Santos A. P. B. Formation of CeO<sub>2</sub> nanotubes through different conditions of hydrothermal synthesis / A. P. B. dos Santos, T. C. M. Dantas, J. A. P. Costa [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2020. – V. 21. – P. 100746.

118. Bugrov A. N. Hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nanostructures and their electrochemical properties / A. N. Bugrov, V. K. Vorobiov, M. P. Sokolova [et al.] // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2020. – V. 11, № 3. – P. 355-364.

119. Cam T. S. Recent progress in the synthesis of CeO<sub>2</sub>-based nanocatalysts towards efficient oxidation of CO / T. S. Cam, S. O. Omarov, M. I. Chebanenko, S. G. Izotova, V. I. Popkov // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2022. – V. 7, № 1. – P. 100399.

120. Maurer F. Spatiotemporal Investigation of the Temperature and Structure of a Pt/CeO<sub>2</sub> Oxidation Catalyst for CO and Hydrocarbon Oxidation during Pulse Activation / F. Maurer, A. Gänzler, P. Lott, B. Betz, M. Votsmeier, S. Loridant, P. Vernoux, V. Murzin, B. Bornmann, R. Frahm, O. Deutschmann, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – V. 60, № 18. – P. 6662-6675.

121. Суфиянов Р. Ш. Исследование химического состава выхлопных газов бензиновых двигателей внутреннего сгорания / Р. Ш. Суфиянов // Вестник технологического университета. – 2018. – V. 21, № 12. – С. 98-101.

122. Jonas F. Nanoporous CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Oxides for Oxidation of Volatile Organic Compounds / F. Jonas, B. Lebeau, S. Siffert, L. Michelin, C. Poupin, R. Cousin, L. Josien, L. Vidal, M. Mallet, P. Gaudin, J.-L. Blin // ACS Applied Nano Materials. – 2021. – V. 4, № 2. – P. 1786–1797.

123. Manan W. N. CeO<sub>2</sub>-Based Heterogeneous Catalysts in Dry Reforming Methane and Steam Reforming Methane: A Short Review / W. N. Manan, W. N. R. W. Isahak, Z. Yaakob // Catalysts. – 2022. – V. 12, № 452. – P. 1-22.

124. Liu S. An exploration of soot oxidation over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocubes: Do more surface oxygen vacancies benefit the reaction? / S. Liu, X. Wu, J. Tang, P. Cui, X. Jiang, C. Chang, W. Liu, Y. Gao, M. Li, D. Weng // Catalysis Today. – 2017. – V. 281. – P. 454-459.

125. Fiorenza R. CeO<sub>2</sub> for Water Remediation: Comparison of Various Advanced Oxidation Processes / R. Fiorenza, S. A. Balsamo, L. D'Urso [et al.] // Catalysts. – 2020. – V. 10, № 446. – P. 1-16.

126. Shao S. Synergy in the Selective Production of Ketone Platform Compounds from Biomass Pyrolysis Vapors over CeO<sub>2</sub> Catalysts / S. Shao, X. Xiang, X. Li, H. Zhang, R. Xiao, Y. Cai // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2020. – V. 59, № 14. – P. 6460–6469.

127. Kardash T. Y. Enhanced Thermal Stability of Pd/Ce-Sn-O Catalysts for CO Oxidation Prepared by Plasma-Arc Synthesis / T. Y. Kardash, E. M. Slavinskaya, R. V. Gulyaev, A. V. Zaikovskii, S. A. Novopashin, A. I. Boronin // Topics in Catalysis. – 2017. – V. 60, № 12-14. – P. 898-913.

128. Холиков М. М. Состав выхлопных газов и способы снижения вредного воздействия отработанные газы двигателей внутреннего сгорания / М. М. Холиков, М. М. Сафаров, Д. С. Джураев // Вопросы физической и коллоидной химии: сборник статей. – Душанбе, 2019.

129. Игнатов А. В. Анализ загрязнения окружающей среды двс, работающими на бензиновом и дизельном топливе / А. В. Игнатов, Е. С. Мартынова, В. В. Ерёмина, В. Л. Шестипёрстова // Техническое регулирование в транспортном строительстве. – 2018. – № 2. – С. 17-20.

130. Куницына В. Д. Очистка воздуха от монооксида углерода на (CuO CeO<sub>2</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах / В. Д. Куницына, Н. В. Мальцева, Т. А. Вишневецкая // Вестник современных исследований. – 2021. – Т. 2, № 2. – С. 4-6.

131. Черных М. В. Влияние содержания Ag на активность катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub> в восстановлении 4-нитрофенола при комнатной температуре и атмосферном давлении / М. В. Черных, Н. Н. Михеева, В. И. Зайковский, Г. В. Мамонтов // Кинетика и катализ. – 2020. – Т. 61, № 5. – С. 708–715.

132. Liu S. Soot oxidation over CeO<sub>2</sub> and Ag/CeO<sub>2</sub>: Factors determining the catalyst activity and stability during reaction / S. Liu, X. Wu, W. Liu, W. Chen, R. Ran, M. Li, D. Weng // Journal of Catalysis. – 2016. – V. 337. – P. 188-198.

133. Xiao G. Synthesis of doped ceria with mesoporous flowerlike morphology and its catalytic performance for CO oxidation / G. Xiao, S. Li, H. Li, L. Chen // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – V. 120, № 3. – P. 426-431.

134. Hasegawa Y. Preparation of copper-containing mesoporous manganese oxides and their catalytic performance for CO oxidation / Y. Hasegawa, K. Fukumoto, T. Ishima, H. Yamamoto, M. Sano, T. Miyake // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – V. 89, № 3-4. – P. 420-424.

135. Glaspell G. Nanocatalysis on supported oxides for CO oxidation / G. Glaspell, H. M. A. Hassan, A. Elzatahiy, V. Abdalsayed, M. Samy El-Shall // Topics in Catalysis. – 2008. – V. 47, № 1-2. – P. 22-31.

136. Gänzler A. M. Unravelling the Different Reaction Pathways for Low Temperature CO Oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Spatially Resolved Structure-Activity Correlations / A. M. Gänzler, M. Casapu, D. E. Doronkin, F. Maurer, P. Lott, P. Glatzel, J.-D. Grunwaldt // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2019. – V. 10, № 24. – P. 7698-7705.



137. Luo Y. One-step synthesis of nanostructured Pd-doped mixed oxides  $\text{MO}_x\text{-CeO}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ) for efficient CO and  $\text{C}_3\text{H}_8$  total oxidation / Y. Luo, M. Meng, J. S. Yao, X. G. Li, Y. Q. Zha, X. Wang, T. Y. Zhang // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 87, № 1-2. – P. 92-103.

138. Zhang R.-R. Influence of pretreatment atmospheres on the activity of  $\text{Au/CeO}_2$  catalyst for low-temperature CO oxidation / R.-R. Zhang, L.-H. Ren, A.-H. Lu, W.-C. Li // *Catalysis Communications*. – 2011. – V. 13, № 1. – P. 18–21.

139. Qian K. Influences of  $\text{CeO}_2$  microstructures on the structure and activity of  $\text{Au/CeO}_2/\text{SiO}_2$  catalysts in CO oxidation / K. Qian, S. Lv, X. Xiao, H. Sun, J. Lu, M. Luo, W. Huang // *Journal of Molecular*. – 2009. – V. 306. - № 1-2. – P. 40-47.

140. Han B. Kinetic control of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles for catalytic CO oxidation / B. Han, H. Li, L. Li, Y. Wang, Y. Zhang, G. Li // *Journal of Materials Research*. – 2019. – V. 34, № 13. – P. 2201-2208.

141. Konsolakis M. Facet-Dependent Reactivity of Ceria Nanoparticles Exemplified by  $\text{CeO}_2$ -Based Transition Metal Catalysts: A Critical Review / M. Konsolakis, M. Lykaki // *Catalysts*. – 2021. – V. 11, № 4. – P. 452.

142. Lykaki M. Facet-Dependent Reactivity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  Nanocomposites: Effect of Ceria Morphology on CO Oxidation / M. Lykaki, S. Stefa, S. A. C. Carabineiro, P. K. Pandis, V. N. Stathopoulos, M. Konsolakis // *Catalysts*. – 2019. – V. 9, № 4. – P. 371.

143. Lykaki M. Ceria Nanoparticles Shape Effects on the Structural Defects and Surface Chemistry: Implications in CO oxidation by  $\text{Cu/CeO}_2$  oxides / M. Lykaki, E. Pachatouridou, S. A. C. Carabineiro, E. Iliopoulou, C. Andriopoulou, N. Kallithrakas-Kontos, S. Boghosian, M. Konsolakis // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – V. 23, № 15. – P. 18-28.

144. Hosokawa S. Affinity order among noble metals and  $\text{CeO}_2$  / S. Hosokawa, M. Taniguchi, K. Utani, H. Kanai, S. Imamura // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 289, № 10. – P. 115–120.

145. Nagai Y. In situ observation of platinum sintering on ceria-based oxide for autoexhaust catalysts using Turbo-XAS / Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Ikeda, N. Takagi, N. Hara, T. Tanabe, G. Guilera, S. Pascarelli, M. A. Newton, N. Takahashi, H. Shinjoh, S. Matsumoto // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 175, № 1. – P. 133–140.

146. Slavinskaya E. M. Thermal activation of Pd/CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation / E. M. Slavinskaya, A. V. Zadesenets, O. A. Stonkus, A. I. Stadnichenko, A. V. Schukarev, Yu. V. Shubin, S. V. Korenev, A. I. Boronin // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – V. 277. – P. 119275.

147. Zhou G.-F. CO catalytic oxidation over Pd/CeO<sub>2</sub> with different chemical states of Pd / G.-F. Zhou, J. Ma, S. Bai, L. Wang, Y. Guo // *Rare Metals*. – 2020. – V. 39, № 7. – P. 800-805.

148. Luo M. Characterization study of CeO<sub>2</sub> supported Pd catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation / M. Luo, Z. Hou, X. Yuan, X. Zheng // *Catalysis Letters*. – 1998. – V. 50, № 3-4. – P. 205-209.

149. Boronin A. I. Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for lowtemperature CO oxidation / A. I. Boronin, E. M. Slavinskaya, I. G. Danilova, R. V. Gulyaev, Y. I. Amosov, P. A. Kuznetsov, I. A. Polukhina, S. V. Koscheev, V. I. Zaikovskii, A. S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 144, № 3-4. – P. 201–211.

150. Dong Q. Aluminium doped ceria–zirconia supported palladium-alumina catalyst with high oxygen storage capacity and CO oxidation activity / Q. Dong, S. Yin, C. Guo, X. Wu, T. Kimura, T. Sato // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – V. 48, № 12. – P. 4989-4992.

151. Wang Z. Catalyst with Optimized CeO<sub>2</sub> Support Morphology and Surface Facets for Propane Combustion / Z. Wang, Z. Huang, J. T. Brosnahan, S. Zhang, Y. Guo, L. Wang, Y. Wang, W. Zhan // *Environmental Science & Technology*. – 2019. – V. 53, № 9. – P. 5349-5358.

152. Liu Z. Thermally Stable RuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> Nanofiber Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation / Z. Liu, Y. Lu, M. P. Confer, H. Cui, J. Li, Y. Wang, S. C. Street, E. K. Wujcik, R. Wang // ACS Applied Nano Materials. – 2020. – V. 3, № 8. – P. 8403-8413.

153. Satsuma A. Oxidation of CO over Ru/ceria prepared by self-dispersion of Ru metal powder into nano-sized particle / A. Satsuma, M. Yanagihara, J. Ohyama, K. Shimizu // Catalysis Today. – 2013. – V. 201. – P. 62–67.

154. Chen H.-T. First-Principles Study of CO Adsorption and Oxidation on Ru Doped CeO<sub>2</sub> (111) Surface / H.-T. Chen // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116, № 10. – P. 6239–6246.

155. Зенюкова Я. М. Блочные катализаторы окисления монооксида углерода / Я. М. Зенюкова, Т. А. Вишневская, А. И. Киршин, Н. В. Мальцева, А. Ю. Постнов, А. В. Дегтярев // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2018. – № 42. – С. 14-20.

156. Дмитриев К. И. Добавки для дожига монооксида углерода в газах регенерации катализатора крекинга без использования благородных металлов / К. И. Дмитриев, О. В. Потапенко, Т. В. Бобкова, Н. Н. Леонтьева, Т. П. Сорокина, В. П. Доронин // Катализ. – 2019. – Т. 92, № 3. – С. 378-385.

157. Александрова Ю. В. Влияние технологии приготовления на свойства Al-Ce-Zr носителей / Ю. В. Александрова, Н. В. Мальцева, Т. А. Вишневская, Ш. О. Омаров // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2020. – Т. 55, № 81. – С. 1-9.

158. Юлдашев Х. Х. Исследования каталитической активности систем CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0,72</sub>Zr<sub>0,18</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> / Х. Х. Юлдашев, Ю. Н. Мансуров // IV международная научно-практическая конференция МЦНС «НАУКА И ПРОСВЕЩЕНИЕ». – Пенза, 2021. – С. 10-13.

159. Горлова А. М. Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2-x</sub>-катализаторы паровой конверсии СО: морфология и каталитические свойства / А. М. Горлова, П. А. Симонов, О. А. Стонкус, В. П. Пахарукова, П. В. Снытников, Д. И. Потемкин // Кинетика и катализ. – 2021. – Т. 62, № 6. – С. 773–781.

160. Wang C. A general approach toward noble metal-metal oxide dumbbell nanoparticles and their catalytic application for CO oxidation / C. Wang, H. Yin, S. Dai, S. Sun // *Chemistry of Materials*. – 2010. – V. 22, № 10. – P. 3277–3282.

161. Gao J. Pd–Ag@CeO<sub>2</sub> Catalyst of Core–Shell Structure for Low Temperature Oxidation of Toluene Under Visible Light Irradiation / J. Gao, Z. Si, Y. Xu, L. Liu, Y. Zhang, X. Wu, R. Ran, D. Weng // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 123, № 3. – P. 1761–1769.

162. Грунский В. Н. Катализаторы на основе высокопористых ячеистых материалов для решения экологических проблем / В. Н. Грунский, М. Г. Давидханова, М. Д. Гаспарян, С. Е. Золотухин // МКФ МНТС вторые косыгинские чтения «Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование – 2019». – Москва, 2019.

163. Lupescu J. A. Pd model catalysts: Effect of aging environment and lean redispersion / J. A. Lupescu, J. W. Schwank, K. A. Dahlberg, C. Y. Seo, G. B. Fisher, S. L. Peczonczyk, K. Rhodes, M. J. Jagner, L. P. Naack // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – V. 183. – P. 343–360.

164. Матус Е. В. Влияние метода приготовления на физико-химические и функциональные свойства Ni/CeO<sub>2</sub>-катализаторов / Е. В. Матус, А. С. Шляхтина, О. Б. Сухова, И. З. Исмагилов, В. А. Ушаков, С. А. Яшник, А. П. Никитин, Р. Bharali, М. А. Керженцев, З. Р. Исмагилов // *Кинетика и катализ*. – 2019. – Т. 60, № 2. – С. 245–255.

165. Дедов А. Г. Получение синтез-газа кислородной конверсией метана. Новые катализаторы на основе сложнооксидных кобальтатов–никелатов неодима-кальция / А. Г. Дедов, О. А. Шляхтин, А. С. Локтев, Г. Н. Мазо, С. А. Малышев, С. И. Тюменова, А. Е. Баранчиков, И. И. Моисеев // *НЕФТЕХИМИЯ*. – 2018. – Т. 58, № 1. – С. 47–51.

166. Сааб Е. Механизм окисления сажи в условиях «тесного» и «слабого» контакта с катализаторами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub> / Е. Сааб, С. Ауад, Е. Аби-Аад, М. Н. Бокова, Е. А. Жилинская, А. Абукаис // *Кинетика и катализ*. – 2007. – Т. 48, № 6. – С. 899–904.

167. Di Sarli V. Catalytic diesel particulate filters with highly dispersed ceria: Effect of the soot-catalyst contact on the regeneration performance / V. Di Sarli, G. Landi, L. Lisi, A. Saliva, A. Di Benedetto // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – V. 197. – P. 116-124.

168. Aneggi E. On the role of lattice/surface oxygen in ceria–zirconia catalysts for diesel soot combustion / E. Aneggi, C. de Leitenburg, A. Trovarelli // *Catalysis Today*. – 2012. – V. 181, № 1. – P. 108-115.

169. Кузнецова Т. Г. Катализаторы на основе сложных оксидов со структурами перовскита и флюорита для удаления сажи из отходящих газов дизельных двигателей / Т. Г. Кузнецова, В. А. Садыков, В. А. Матышак, Л. Ч. Батуев, В. А. Рогов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2005. – Т. 13. – С. 779-785.

170. Lee C. Three-dimensional arrangements of perovskite-type oxide nanofiber webs for effective soot oxidation / C. Lee, Y. Jeon, S. Hata, J. I. Park, R. Akiyoshi, H. Saito, Y. Teraoka, Y. G. Shul, H. Einaga // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – V. 191. – P. 157-164.

171. Aneggi E. Potential of Ceria-Zirconia-Based Materials in Carbon Soot Oxidation for Gasoline Particulate Filters / E. Aneggi, A. Trovarelli // *Catalysts*. – 2020. – V. 10. – P. 768.

172. Padi S. P. Coke-free methane dry reforming over nano-sized NiO-CeO<sub>2</sub> solid solution after exsolution / S. P. Padi, L. Shelly, E. P. Komarala, D. Schweke, S. Hayun, B. A. Rosen // *Catalysis Communications*. – 2020. – V. 138, № 15. – P. 105951.

173. Summa P. Dry and steam reforming of methane. Comparison and analysis of recently investigated catalytic materials. A short review / P. Summa, B. Samojeden, M. Motak // *Polish Journal of Chemical Technology*. – 2019. – V. 21, № 2. – P. 31-37.

174. Yashnik S. A. Problems of the Soot Formation in Exhausts of Internal Combustion Engines. Soot Abatement by Oxidation on Cu-Containing ZSM-5 Catalysts (Minireview) / S. A. Yashnik, Z. R. Ismagilov // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2016. – № 4. – P. 108-122.

175. Prasad R. A Review on Diesel Soot Emission, its Effect and Control / R. Prasad, B. Venkateswara Rao // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. – 2010. – V. 5, № 2. – P. 69-86.

176. Zhang F. The Effects of Zr-doping into Ceria for the Dry Reforming of Methane over Ni/CeZrO<sub>2</sub> catalysts: In-situ Studies with XRD, XAFS and AP-XPS / F. Zhang, Z. Liu, X. Chen, N. Rui, L. E. Betancourt, L. Lin, W. Xu, C.-J. Sun, A. M. Milinda Abeykoon, J. A. Rodriguez, K. Lorber, J. Teržan, P. Djinić, S. D. Senanayake // *ACS Catal.* – 2020. – V. 10, № 5. – P. 3274–3284.

177. Pappacena A. The Role of Neodymium in the Optimization of a Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/CeZrO<sub>2</sub> Methane Dry Reforming Catalyst / A. Pappacena, R. Razzaq, C. de Leitenburg, M. Boaro, A. Trovarelli // *Inorganics*. – 2018. – V. 39, № 6. – P. 1-15.

178. Гаврилова Н. Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.

179. Fung K. K. Identification and Determination of Crystal Structures and Orientations by Electron Diffraction / K. K. Fung. – Hong Kong : Department of Physics Hong Kong University of Science and Technology, 2001. – 24 p.

180. SRM674b, X-Ray Powder Diffraction Intensity Set (Quantitative Powder Diffraction). – Gaithersburg : U.S. Materials Measurement Science Division, 2017.

181. Храмов А. С. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV. Учебно-методическое пособие для студентов Института Физики / А. С. Храмов, И. В. Лукьянов. – Казань : К(П)ФУ, 2010. – 76 с.

182. Liu Y. Effects of surface area and oxygen vacancies on ceria in CO oxidation: Differences and relationships / Y. Liu, C. Wen, Y. Guo, G. Lu, Y. Wang // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2010. – V. 316, № 1-2. – P. 59–64.

183. Малютин А. В. Наноструктуры взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах  $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$  (где  $Me=Pt,Pd,Ru$ ) : дисс. ... канд. хим. наук / Малютин Александр Владимирович. – Москва, 2014. – 196 с.

184. Гуляев Р. В. Взаимодействие палладия с поверхностью церийсодержащих носителей и роль поверхностных фаз в низкотемпературном окислении CO : дисс. ... канд. хим. наук / Гуляев Роман Владимирович. – Новосибирск, 2010. – 153 с.

185. Либерман Е. Ю. Синтез, структура и каталитические свойства нанодисперсных церийсодержащих композиций: дисс. ... д-ра хим. наук / Либерман Елена Юрьевна. – Москва, 2021. – 370 с.

186. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск : Наука. Сиб.предприятие РАН, 1999. – 470 с.

187. Tsodikov M. V. The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin / M. V. Tsodikov, O. G. Ellert, S. A. Nikolaev, O. V. Arapova, G. I. Konstantinov, O. V. Bukhtenko, A. Yu. Vasil'kov // Chemical Engineering Journal. – 2017. – V. 309. – P. 628-637.

188. Vasil'kov A. Y. Synthesis and Electronic Structure of Bimetallic AuFe Nanocomposites / A. Y. Vasil'kov, A. A. Voronova, A. V. Naumkin, I. E. Butenko, Ya. V. Zubavichus // Russ. J. Inorg. Chem. – 2023. – V. 68. – P. 812–821.

189. Vasil'kov A. Wound Coating Collagen-Based Composites with Ag Nanoparticles: Synthesis, Structure and Biological Activity / A. Vasil'kov, N. Tseomashko, A. Tretyakova, A. Abidova, I. Butenko, A. Pereyaslavtsev, N. Arkharova, V. Volkov, E. Shtykova // Coatings. – 2023. – V. 13. – P. 1315.

190. Stadelmann P. JEMS / P. Stadelmann. – 2021. – URL: <https://www.jems-swiss.ch/> (дата обращения: 01.01.2024).

191. Watts J. F. High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 database. G. Beamson and D. Briggs / J. F. Watts. – Chichester : John Wiley & Sons, 1992. – 280 pp.

192. Baer D. R. XPS guide: Charge neutralization and binding energy referencing for insulating samples / D. R. Baer [и др.] // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2020. – V. 38. – Article 031204.

193. Gengenbach T. R. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum / T. R. Gengenbach, G. H. Major, M. R. Linford, C. D. Easton // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2021. – V. 39. –Article 013204.

194. Grabchenko M. V. The role of metal–support interaction in Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts for CO and soot oxidation / M. V. Grabchenko, G. V. Mamontova, V. I. Zaikovskii, V. La Parola, L. F. Liotta, O. V. Vodyankina // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – V. 260. –Article 118148.

195. Maslakov K. I. The electronic structure and the nature of the chemical bond in CeO<sub>2</sub> / K. I. Maslakov, Y. A. Teterin, M. V. Ryzhkov, A. J. Popel, A. Yu. Teterin, K. E. Ivanov, S. N. Kalmykov, V. G. Petrov, P. K. Petrov, I. Farnan // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – V. 20. – P. 16167–16175.

196. Vazirov R. A. Physicochemical characterization and antioxidant properties of cerium oxide nanoparticles / R. A. Vazirov, S. Y. Sokovnin, V. G. Ilves, I. N. Bazhukova, N. Pizurova, M. V. Kuznetsov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – V. 1115. – P. 032094.

197. Bao Z. Preparation and characterization of submicron-cerium oxide by hypergravity coprecipitation method / Z. Bao, K. Li, S. Wang, K. Gao, D. Zhang, M. Li // *Advanced Powder Technology*. – 2021. – V. 32. – P. 1611-1618.

198. Zhou C. Improved reactivity for toluene oxidation on MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst by the synthesis of cubic-tetragonal interfaces / C. Zhou, H. Zhang, Z. Zhang, L. Li // *Applied Surface Science*. – 2021. – V. 539. – P. 148188.

199. Miao L. Review on manganese dioxide for catalytic oxidation of airborne formaldehyde / L. Miao, J. Wang, P. Zhang // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 466. – P. 441-453.



200. Li T.-Y. Catalytic oxidation of benzene over  $\text{CuO/Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  catalysts / T.-Y. Li, S.-J. Chianga, B.-J. Liawb, Y.-Z. Chena // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 103. – P. 143–148.

201. Tikhomirov K.  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot / K. Tikhomirov, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – V. 64. – P. 72–78.

202. Li J. W. Removal of formaldehyde over  $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  catalysts: Thermal catalytic oxidation versus ozone catalytic oxidation / J. W. Li, K. L. Pan, S. J. Yu, S. Y. Yan, M. B. Chang // *Journal of Environmental sciences*. – 2014. – V. 26. – P. 2546-2553.

203. Локтева Е. С. Методы реализации процессов «зеленой» химии / Е. С. Локтева. – Москва : Триумф, 2021. – 270 с.

204. Технологическое горение: коллективная монография / под ред. С. М. Алдошина, М. И. Алымова. – Москва : Российская академия наук, 2018. – 611 с.

205. Либерман Е. Ю. Термическая стабильность и каталитическая активность  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  и  $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$  в реакции окисления монооксида углерода / Е. Ю. Либерман, Б. С. Клеусов, А. В. Наумкин, И. В. Загайнов, Е. А. Симакина, А. О. Изотова // *Перспективные материалы*. – 2020. – № 9. – С. 75–87.

206. Zagainov I.  $\text{Gd-Bi-Ce-O}$  materials as catalysts in CO oxidation / I. Zagainov // *Applied Nanoscience*. – 2017. – V. 7. – P. 871-874.

207. Trovarelli A. Catalysis by ceria and related materials / A. Trovarelli. – London : Word Scientific Publishing Company, 2007. – 528 p.

208. Загайнов И. В. Влияние дополнительного допирования твердого раствора  $\text{Cu-Mn-Ce-O}$  на каталитические свойства / И. В. Загайнов // *Журнал неорганической химии*. – 2021. – Т. 66, № 8. – С. 1108-1113.

209. Крылова А. В. Церийсодержащие оксидные катализаторы. Часть 2 / А. В. Крылова, А. И. Михайличенко // *Химическая технология*. – 2000. – № 9. – С. 2-16.

210. Кузнецова Т. Г. Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе / Т. Г. Кузнецова, В. А. Садыков // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 886–905.

211. Синев М. Ю. Активация и пути превращения кислорода в высокотемпературных реакциях окисления легких алканов: кажущаяся простота кинетического описания / М. Ю. Синев // Кинетика и катализ. – 2019. – № 4. – С. 450–462.

212. Chen S. Elucidation of Active Sites for CH<sub>4</sub> Catalytic Oxidation over Pd/CeO<sub>2</sub> Via Tailoring Metal–Support Interactions / S. Chen, S. Li, R. You, Z. Guo, F. Wang, G. Li, W. Yuan, B. Zhu, Y. Gao, Z. Zhang, H. Yang, Y. Wang // ACS Catalysis. – 2021. – V. 11, № 9. – P. 5666–5677.

213. Huang J. Optimizing the Microstructure of SnO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> Binary Oxide Supported Palladium Catalysts for Efficient and Stable Methane Combustion / J. Huang, J. Lin, X. Chen, Y. Zheng, Y. Xiao, Y. Zheng // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – V. 14, № 14. – P. 16233–16244.

214. Nguyen T. B. Study of the redox behaviour of high surface area CeO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> solid solutions / T. B. Nguyen, J. P. Deloume, V. Perrichon // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 249, № 2. – P. 273–284.

215. Vasilchenko D. B. Effect of Pd deposition procedure on activity of Pd/Ce<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation / D. B. Vasilchenko, R. V. Gulyaev, E. M. Slavinskaya, O. A. Stonkus, Yu. V. Shubin, S. V. Korenev, A. I. Boronin // Catalysis Communications. – 2016. – V. 73. – P. 34–38.

216. Liberman E. Yu. Preparation and Thermal Stability of Nanodisperse Bicomponent Materials in the System SnO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> / E. Yu. Liberman, A. I. Mikhailichenko, T. N. Malysheva, T. V. Kon'kova, V. A. Kolesnikov // Glass and Ceramics. – 2018. – V. 74, № 9–10. – P. 319–322.

217. Liberman E. Yu. Thermal Stability and Catalytic Activity of the  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$  and the  $\text{MnO}_x$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{CeO}_2$  Highly Dispersed Materials in the Carbon Monoxide Oxidation Reaction / E. Yu. Liberman, B. S. Kleusov, A. V. Naumkin, I. V. Zagaynov, T. V. Konkova, E. A. Simakina, A. O. Izotova // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2021. – V. 12, № 2. – P. 468–476.