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

На правах рукописи

fleed

### ЛИБЕРМАН ЕЛЕНА ЮРЬЕВНА

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

05.17.01 Технология неорганических веществ

### ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант: д.т.н., профессор Грунский Владимир Николаевич

Москва - 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	17
1.1 Диоксид церия. Физико-химические и каталитические свойства	17
1.1.1 Особенности структуры нанодисперсного диоксида церия	17
1.1.2 Методы синтеза нанодисперсного диоксида церия	26
1.1.3 Каталитическая активность диоксида церия в реакциях экологи-	
ческого катализа	32
1.2 Церийсодержащие твердые растворы с флюоритоподобной кристал-	
лической структурой	33
1.2.1 Бинарные твердые растворы ZrO2-CeO2 с флюоритоподобной	
кристаллической структурой	34
1.2.2 Допирование сложнооксидной композиции Zr <sub>x</sub> Ce <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> ионами ред-	
коземельных элементов (РЗЭ)	45
1.2.3 Высокодисперсная каталитическая композиция MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	47
1.2.4 Флюоритоподобные твердые растворы Sn <sub>x</sub> Ce <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	53
1.3 Каталитические композиции M/CeO <sub>2</sub> , где M – Au, Ag, Pt, Pd, Ru.	
Эффект сильного взаимодействия металл-носитель	61
1.4 Синтез, структурные особенности и каталитические свойства	
нанодисперсных биметаллических сплавов Pd-Ag	75
1.5 Формирование каталитически активных фаз под воздействием	
высокоэнергетического излучения	81
1.6 Каталитическое окисление сажи в присутствии церийсодержащих	
материалов	85
1.7 Блочные каталитические системы ячеистой структуры	92
1.8 Постановка задачи исследования	93
Глава 2 СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ	
МАТЕРИАЛОВ. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ	98
2.1 Синтез нанодисперсного диоксида церия и многокомпонентных	
твердых растворов с флюоритоподобной кристаллической структурой	98

2.1.1 Синтез диоксида церия гидроксидным методом	98
2.1.2 Проведение сушки в сверхкритических условиях	98
2.1.3 Синтез диоксида церия гидроксидным методом в водно-спиртовой	
среде	98
2.1.4 Получение диоксида церия методом осаждения	
пероксосоединений	99
2.1.5 Синтез диоксида церия методом гомогенного	
осаждения	99
2.1.6 Синтез диоксида церия карбонатным/оксалатным	
методом	99
2.1.7 Получение диоксида церия методом глицин-нитратного	
сжигания	100
2.1.8 Синтез твердых растворов $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ и $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M =	
Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu	100
2.1.9 Синтез бикомпонентных материалов MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub> методом	
соосаждения пероксосоединений	100
2.1.10 Синтез флюоритоподобных твердых растворов Sn <sub>x</sub> Ce <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	101
2.2. Получение нанесенных катализаторов	101
2.2.1 Получение катализаторов Ag/CeO <sub>2</sub>	101
2.2.2 Нанесение платиновых металлов из ацетилацетонатных	
прекурсоров	102
2.2.3 Активация катализатора Pd/CeO2 с помощью ионизирующего излу-	
чения	102
2.2.4 Нанесение наночастиц золота методом «нанесения осаждением»	
(метод DP)	102
2.2.5 Нанесение наночастиц золота, синтезированных методом	
радиационно-химического восстановления в обратномицеллярной	
дисперсии	103
2.2.6 Получение биметаллического катализатора Pd-Ag/CeO <sub>2</sub>	
(предшественник PdAg <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> (HOAc) <sub>4</sub> )	103

2.2.7 Нанесение каталитически активного церийсодержащего покрытия	
на высокопористый ячеистый носитель (ВПЯН)	104
2.3 Характеризация синтезированных катализаторов методами физико-	
химического анализа	105
2.3.1 Определение элементного состава методом энергодисперсионного	
анализа (ЭДА)	105
2.3.2 Исследование фазового состава катализатора (РФА)	106
2.3.3 Изучение протяженной тонкой структуры в спектрах рентгенов-	
ского поглощения (EXAFS) и ближней тонкой структуры рентгенов-	
ского поглощения (XANES)	107
2.3.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС)	107
2.3.5 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	107
2.3.6 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов	
(ELNES)	108
2.3.7 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ISP-MS)	109
2.3.8 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	109
2.3.9 Метод низкотемпературной адсорбции азота	110
2.3.10 Исследование каталитической активности в реакциях окисления	
СО и метана	110
2.3.11 Определение каталитической активности в реакции окисления	
сажи методом ТГ/ДСК	111
2.3.12 Исследование каталитической активности высокопористого	
ячеистого катализатора (ВПЯК) в реакции восстановления NO	112
2.3.13 Определение коэффициента фильтрации осадка	113
Глава 3 НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ	
ДИОКСИДА ЦЕРИЯ	114
3.1 Влияние дисперсных и текстурных характеристик диоксида церия на	
его каталитические свойства в реакции окисления СО	114
3.2 Влияние химической предыстории CeO <sub>2</sub> на каталитические свойства	
Pd/CeO <sub>2</sub> в реакции окисления CO	129

3.3 Влияние ү-излучения на свойства нанодисперсного катализатора	
Pd/CeO <sub>2</sub> в реакции низкотемпературного окисления СО	133
3.4 Синтез биметаллических катализаторов MPd/CeO <sub>2</sub> , где M – Pt, Ag	142
3.4.1 Исследование каталитической активности Pt/CeO <sub>2</sub> , Pd/CeO <sub>2</sub> и Pt-Pd/	
CeO <sub>2</sub>	142
3.4.2 Формирование биметаллических частиц Pd-Ag на поверхности	
диоксида церия	143
3.5 Выводы по главе 3	161
Глава 4 МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ИОНАМИ Zr <sup>4+</sup> .	
СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Zr <sub>x</sub> Ce <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> C	
ФЛЮОРИТОПОДОБНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ	163
4.1 Особенности синтеза твердых растворов Zr <sub>x</sub> Ce <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> гидроксидным	
методом	163
4.2 Влияние условий синтеза на фильтрационные характеристики осадка,	
морфологию частиц и дисперсные свойства твердого раствора Zr <sub>x</sub> Ce <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	167
4.3 Влияние добавки полиакриламида (ПАА) на текстурные	
характеристики твердого раствора Zr <sub>x</sub> Ce <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	172
4.4 Исследование возможности синтеза Zr <sub>x</sub> Ce <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> карбонатным методом	174
4.5 Влияние природы допанта на структурные, дисперсные и текстурные	
характеристики M <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,18</sub> Ce <sub>0,72</sub> O <sub>2-δ</sub> , где M - Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm,	
Er, Lu в реакции окисления CO	178
4.6 Структура и каталитическая активность твердых растворов M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	
ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> , где M – Nd, Sm, Gd, в реакции окисления CO	187
4.7 Выводы по главе 4	194
Глава 5 ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	
М/Pr <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.18</sub> Ce <sub>0.72</sub> O <sub>2-δ</sub> , где М – Pd, Pt, Ru, Au, В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ	
СО, МЕТАНА, восстановления NO И ДОЖИГА	197
САЖИ	
5.1 Эффект сильного взаимодействия металл-носитель в катализаторах	

5.1.1 Характеризация катализаторов $M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$ , где $M$ – Pd, Pt,	
Ru, методом рентгеновской дифракции с применением синтхротронного	
излучения	197
5.1.2 Исследование валентного состояния активного компонента методом	
ХАNES-спектроскопии	199
5.1.3 Изучение геометрии ближнего окружения нанесенного компонента	
методом EXAFS-спектроскопии	202
5.2 Каталитическая активность $M/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где $M$ – Pt, Pd, Ru в	
реакции окисления CO, метана и восстановления NO	205
5.3 Каталитическое окисление сажи в условиях «слабого» контакта на	
M/Pr <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.18</sub> Ce <sub>0.72</sub> O <sub>2-δ</sub> , где M – Ru, Pt, Pd	210
5.4 Влияние природы предшественника наночастиц золота на	
каталитические свойства Au/Pr <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,18</sub> Ce <sub>0,72</sub> O <sub>2-δ</sub> в реакции окисления	
монооксида углерода	214
5.5 Выводы по главе 5	225
Глава 6 СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ТЕКСТУРНЫХ И	
ДИСПЕРСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	
КОМПОЗИЦИЙ MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub> И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ В	
РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО И ГЛУБОКОЙ КОНВЕРСИИ	
CH <sub>4</sub>	227
6.1 Выбор метода синтеза нанодисперсной композиции MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	228
6.2 Бикомпонентные каталитические композиции б, синтези-рованные	
методом соосаждения пероксидных соединений церия и	
марганца	237
6.3 Термическая стабильность и каталитическая активность MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub> и	
MnO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> в реакции окисления СО	249
6.4 Влияние термической обработки на каталитическую активность	
нанодисперсной композиции Au/MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub> в реакции	
низкотемпературного окисления СО	261

6.5. Каталитическая активность нанокристаллических композиций	
$Pd/Mn_xCe_{1-x}O_2$ и $Pd/M_{0,05}Mn_{0,15}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$ , где M – Cu, Ві в реакции	
окисления СО и глубокой конверсии CH <sub>4</sub>	269
6.6 Выводы по главе 6	275
Глава 7 СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ	
БИКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ SnO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> В РЕАКЦИЯХ	
ОКИСЛЕНИЯ СО И ГЛУБОКОЙ КОНВЕРСИИ СН4	281
7.1 Синтез материалов SnO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> методом соосаждения гидроксидов Ce <sup>3+</sup>	
и Sn <sup>4+</sup> в водной среде	282
7.2 Синтез материалов SnO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> методом соосаждения гидроксидов Ce <sup>3+</sup>	
и Sn <sup>2+</sup> в водно-изопропанольной среде	285
7.3 Каталитическая активность твердых растворов $Sn_xCe_{1-x}O_{2,}$ где 0 <x <math="">\leq 0,15</x>	
в реакции окисления СО и метана	292
7.4 Термическая стабильность твердых растворов Sn <sub>x</sub> Ce <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	295
7.5 Выводы по главе 7	295
Глава 8 КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПО-	
КРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВПЯМ	297
8.1 Катализаторы Pr <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.18</sub> Ce <sub>0.72</sub> O <sub>2-δ</sub> /ВПЯМ	301
8.2 Каталитические свойства MnO–CeO <sub>2</sub> /ВПЯМ в реакции восстановления	
NO	305
8.3 Выводы по главе 8	308
ВЫВОДЫ	309
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	312
ПРИЛОЖЕНИЕ	369

#### введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Нанодисперсный диоксид церия и материалы на его основе широко применяется в разнообразных сферах человеческой деятельности: микросамых И наноэлектроника, оптические, защитные противокоррозионные покрытия, твердооксидные топливные элементы, биомедицинские препараты, сенсорные устройства, керамика, полирующие смеси, абразивы и т.д. Наибольший интерес использование церийсодержащих композиций представляет В качестве катализаторов и их носителей для различных процессов: окисление СО, углеводородов и летучих органических веществ (VOC), PROX-процесс, получение синтез-газа, дегидрогенизация спиртов, синтез Фишера-Тропша, дожиг сажи, деструкция органических соединений, окислительная каталитическая нейтрализация автомобильных выбросов, что обусловлено их уникальными  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ , свойствами: редокс-переход физико-химическим легкий способность/емкость (OSC) кислородонакопительная И термохимическая устойчивость.

Актуальным является синтез многокомпонентных каталитически активных церийсодержащих композиций с флюоритоподобной структурой, в состав которых df-элементы. При формировании входят И твердых растворов кристаллографические искажения, возникающие в результате допирования диоксида церия ионами других металлов, приводят к генерированию дефектов и вакансий, в результате которых происходит увеличение мобильности решеточного кислорода, образование ионов Ce<sup>3+</sup> и, как следствие, рост каталитической активности. В настоящее время остаются открытыми вопросы об оптимальном химическом составе твердых растворов, о влиянии природы ионов-допантов на дисперсные и текстурные характеристики, а также на каталитическую активность многокомпонентных церийсодержащих твердых растворов с флюоритоподобной кристаллической решеткой. Имеющиеся данные о генезисе формирующихся каталитических композиций неоднозначны и в ряде случае носят противоречивый

характер, что вызывает необходимость проведения систематических исследований в этой области.

Особый интерес представляет использование многокомпонентных твердых растворов в качестве носителей активного компонента (Pt, Pd, Ru, Au). Для данных каталитических композиций характерно формирование поверхностных возникающих эффекта сильного в результате проявления наноструктур, взаимодействия металл-носитель. Образующиеся соединения обладают более высокой активностью и термической стабильностью, что способствует улучшению эксплуатационных свойств катализаторов. В связи с этим, исследования в области синтеза высокоэффективных церийсодержащих композиций для различных каталитических процессов являются актуальными.

Диссертационная работа соответствует утвержденному, согласно указу Президента РФ № 899 от 7 июля 2011 г., перечню Критических технологий Российской Федерации в пунктах: 17. Технология получения и обработки 19. Технологии функциональных наноматериалов И мониторинга И прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения, а также соответствует «Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г.», утвержденной распоряжением Правительства РФ № 84-р от 25 января 2018 г. Диссертационная работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического № 16.515.11.5044 комплекса России на 2007-2012 годы» (гос. контракт «Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований и разработка новых технических решений в области технологий очистки отходящих газов металлургических и химических производств»), при поддержке РФФИ (проекты 13-08-01007, 18-03-00470), договору «Разработка технологий направленного синтеза блочных каталитических систем на основе высокопроницаемых ячеистых материалов (ВПЯМ) с использованием каталитически активных композиций на основе РЗМ для нейтрализации и детоксикации сбросных газов автомобильных дизельных двигателей» № 121113 от 12.11.2013 г.

Степень научной разработанности темы исследования. Синтезу, исследованию структурных, дисперсных и текстурных характеристик И каталитических свойств церийсодержащих твердых растворов, a также катализаторов на их основе посвящено большое количество работ как российских, так и зарубежных исследований. Детальное изучение свойств и технологии получения нанодисперсного диоксида церия проведено Ивановым В.К. Наиболее подробные исследования церийсодержащих материалов представлены в работах Института катализа СО РАН, в частности Ивановой А.С., Боронина А.И., Ведягина А.А., Гуляева Р.В., и др. Изучению свойств биметаллических наночастиц посвящены работы Стахеева А.Ю., Цодикова М.В., Эллерт О.Г., Николаева С.А. и др. Исследования по данной тематике проводятся в МГУ им. Д.И. Ломоносова, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ТПУ, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН и др.

разработка физико-химических Цель работы \_ основ синтеза высокоэффективных церийсодержащих систем с заданными функциональными свойствами каталитической ДЛЯ процессов очистки промышленных И автомобильных выбросов от CO, CH<sub>4</sub>, восстановления NO и окисления сажи.

#### Задачи, решаемые для достижения поставленных целей:

- исследование влияния химической предыстории CeO<sub>2</sub> на каталитические свойства Pd/CeO<sub>2</sub> (предшественник Pd(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) в реакции окисления CO.
- синтез биметаллических нанесенных катализаторов Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> с применением гетероядерного карбоксилатного комплекса PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>. Изучение влияния природы реакционной среды на химический состав нанесенного компонента, зарядовое состояние компонентов и каталитическую активность в реакции окисления CO.
- методика синтеза твердого раствора Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> методом соосаждения малорастворимых соединений соответствующих металлов с последующей термической обработкой, изучение их термической стабильности.
- изучение взаимосвязи «состав-структура-каталитическая активность» для изоструктурного ряда соединений M<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu, путем направленного изменения состава исследуемых

соединений по М-катиону (допанту). Выбор допанта на основании проведенных исследований кристаллографических, дисперсных, текстурных характеристик и каталитической активности синтезированных материалов в реакции окисления СО.

- исследование архитектуры наноструктур взаимодействия «металл-носитель» композиций M/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M = Pd, Pt, Ru, и их каталитических свойств в реакции окисления CO, CH<sub>4</sub>, восстановления NO и дожига сажи.
- синтез нанокомпозитов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> и MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> методом соосаждения пероксососединений соответствующих металлов, исследование термической стабильности, электронного профиля поверхности синтезированных материалов и каталитической активности в реакции окисления CO.
- синтез золотосодержащих катализаторов, нанесенных на Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub> и MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>. Выявление влияния природы носителя, предшественника и условий термообработки на каталитические свойства в реакции окисления CO.
- методика синтеза твердых растворов Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, определение их каталитической активности в реакциях окисления CO и глубокого окисления CH<sub>4</sub>.
- синтез блочного высокопористого катализатора ячеистой структуры с церийсодержащим каталитически активным покрытием и определение их активности в реакциях восстановления NO.

Объектами исследования являлись нанодисперсные многокомпонентные системы на основе кристаллической решетки диоксида церия, содержащие цирконий, марганец, олово и РЗМ. В качестве предшественников активного компонента применяли ацетилацетонаты палладия, платины и рутения. Для получения биметаллических частиц наносплава PdAg использовался карбоксилатный комплекс  $PdAg_2(OAc)_4(HOAc)_4$ . Импрегнирование золота проводилось методом «нанесения осаждением» из раствора HAuCl<sub>4</sub> (метод DP), а также из дисперсии наночастиц золота, полученных методом радиационнохимического восстановления в обратно-мицеллярном растворе. Для создания высокопористых ячеистых материалов с каталитически активным покрытием на основе церийсодержащих композиций использовали малообъемные сетчатоячеистые структуры, полученные методом дублирования полиуретановой матрицы.

Методы исследования. Для решения поставленных задач были современные методы физико-химического использованы анализа: энергодисперсионный анализ (ЭДА), рентгенофазовый анализ (РФА), массиндуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), спектрометрия с сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), низкотемпературная адсорбция азота, спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС), термический анализ (ТГ/ДСК), протяженная тонкая структура спектров рентгеновского поглощения (EXAFS), ближняя тонкая структура рентгеновского поглощения (XANES), спектроскопия характеристических потерь электронов (ELNES), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), газовая хроматография.

#### Научная новизна:

1. Теоретически обоснованы положения направленного синтеза флюоритоподобных церийсодержащих композиций, позволяющие контролировать кристаллическую структуру, дефектность, дисперсные, текстурные характеристики и каталитические свойства в окислительно-восстановительных процессах путем изо- и гетеровалентного допирования диоксида церия ионами d – и f – элементов.

2. Показано, что при синтезе биметаллического катализатора Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> окисления CO с применением предшественника гетероядерного карбоксилатного комплекса  $PdAg_2(OAc)_4(HOAc)_4$  определяющим фактором, позволяющим регулировать соотношение каталитических активных компонентов на поверхности CeO<sub>2</sub>: наночастиц биметаллического сплава Pd-Ag, кластеров Pd<sup>0</sup>, поверхностного твердого раствора Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>, PdO и Ag<sup>0</sup> - является химическая природа газовой среды проведения термолиза.

3. Установлено, что воздействие ү-излучения на катализатор Pd/CeO<sub>2</sub> приводит к изменению содержания слабосвязанных форм кислорода, что

способствует увеличению активности за счет интенсификации обмена решеточного и слабосвязанных форм кислорода по механизму спилловера.

4. При анализе зависимости каталитической активности флюоритоподобных твердых растворов изоструктурного ряда соединений  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu, от ионного радиуса допанта (М-катиона) установлено, что наиболее активной в реакции окисления CO является каталитическая композиция  $Pr_{0,1}Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$ .

5. Обнаружен эффект сильного взаимодействия металл-носитель для катализаторов  $M/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M - Pt, Pd, Ru, который является следствием электронного и химического взаимодействия металла, полученного восстановлением прекурсоров – ацетилацетонатов Pt, Pd, Ru, импрегнированных на носитель, и поверхности  $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ .

6. Определена область формирования флюоритоподобных твердых растворов  $Mn_xCe_{1-x}O_2$  в бикомпонентной системе  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub>, синтезированной методом соосаждения пероксосоединений церия и марганца. Показано, что допирование ионами  $Zr^{4+}$  композиции  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> повышает её термическую устойчивость.

7. Установлена область формирования флюоритоподобных твердых растворов  $Sn_xCe_{1-x}O_2$ , где  $0 < x \le 0,15$ , при соосаждении ионов  $Sn^{+2}$  и  $Ce^{+3}$  в водно-изопропанольной среде. Показано, что наиболее высокую каталитическую активность в реакциях окисления СО и глубокой конверсии CH<sub>4</sub> проявляет твердый раствор  $Sn_{0,1}Ce_{0,9}O_2$ .

#### Практическая значимость работы:

1. Определены параметры синтеза твердого раствора  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  с флюоритоподобной кристаллической структурой гидроксидным методом, коэффициенты фильтрации суспензии гидроксидов церия и циркония в зависимости от температуры и pH среды, а также установлены границы термической устойчивости твердых растворов  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ .

2. Синтезированы высокоактивные каталитические композиции M/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Pd, Pt, Ru, для реакций окисления CO, глубокой конверсии CH<sub>4</sub>, восстановления NO и окисления сажи. Полученные результаты исследований могут быть использованы при разработке новых и совершенствования существующих катализаторов очистки промышленных газовых смесей и автомобильных выбросов.

3. Для процесса низкотемпературного окисления СО разработан катализатор 0,05% Au/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>, предшественником активного компонента которого является дисперсия наночастиц Au, полученных методом радиационнохимического восстановления в системе HAuCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/AOT/изооктан, где AOT – бис (2-этилгексил)сульфосукцинат натрия.

4. Разработан способ синтеза твердых растворов Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> с флюоритоподобной кристаллической структурой, проявляющих высокую каталитическую активность в реакции окисления СО и CH<sub>4</sub> (патент РФ № 2688945).

5. Разработан способ получения высокопроницаемых блочных катализаторов ячеистого строения с нанесенным каталитически активным покрытием в виде твердого раствора Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub> (патент PΦ № 2564672).

6. Проведенные испытания активности нанесенного катализатора 0,5% Pd/CeO<sub>2</sub>/BПЯМ в реакции окисления CO показали, что полная конверсия CO происходит при температуре 145°C, а в присутствии промышленного катализатора PK-505 (0,5% Pd/x-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) производства Редкинского катализаторного завода при температуре 200°C, что свидетельствует о преимуществе разработанного катализатора.

#### Реализация результатов работы

Результаты диссертационной работы нашли практическое применение в учебном процессе ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» в курсах лекций «Техника экспериментальных исследований», «Гетерогенно-каталитические процессы в технологии неорганических веществ», «Экологический катализ: научные и практические аспекты», «Научные основы синтеза катализаторов».

#### Основные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования активной фазы каталитической композиции Pd/CeO<sub>2</sub>, в которой в качестве предшественника применяли ацетилацетонат палладия (II), а в качестве носителя – диоксид церия с различной

химической предысторией. Выявление факторов, способствующих повышению каталитической активности.

2. Формирование частиц наносплава Pd-Ag на поверхности CeO<sub>2</sub>, предшественником которых является гетероядерный карбоксилатный комплекс PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>. Влияние среды термолиза на процесс формирования биметаллических частиц, поверхностных наноструктур и определение каталитической активности синтезированных материалов.

3. Использование комплексного подхода к исследованию направленного синтеза многокомпонентных флюоритоподобных церийсодержащих твердых растворов  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu, с флюоритоподобной кристаллической структурой, который заключается в установлении взаимосвязи «состав – структура- каталитическая активность».

4. Исследование поверхностных наноструктур катализаторов  $M/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pt, Pd, Ru, формирующихся вследствие проявления эффекта взаимодействия «металл-носитель».

5. Установление закономерности синтеза твердых растворов Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> с флюоритоподобной кристаллической структурой.

6. Исследование электронного профиля приповерхностного слоя катализаторов Au/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub> и Au/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, рассмотрение интерфейсных форм катионного взаимодействия и их роли в реакции низкотемпературного окисления CO.

7. Закономерности получения высокопористых ячеистых катализаторов с церийсодержащим каталитическим покрытием.

Достоверность результатов и обоснованность выводов. Результаты исследований, приведенных в диссертационной работе, подтверждены комплексом стандартизованных современных методов физико-химического анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности измерений, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены И обсуждены на Всероссийских и Международных конференциях: «Успехи в химии и химической технологии» (Москва, 2016, 2018, 2019, 2020, 2021), «Роскатализ» (2017), «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей (Чебоксары, 2020), среды» «Физико-химия наноструктурированных катализаторов» (Звенигород, 2016), «Современная химическая физика» (Туапсе, 2016, 2017), «XX Менделеевский съезд» (Екатеринбург, 2016), «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Иваново, 2016, 2017, 2018, 2021), «Новые материалы и перспективные технологии» (Томск, 2018), «Физикохимия-2019» (Москва, 2019), «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2020) и др.

Личный вклад автора состоит в научном обосновании, формулировании анализе, систематизации цели и задач исследования, И интерпретации экспериментальных данных, полученных автором лично или при его непосредственном руководстве аспирантами и студентами, и является результатом обобщения исследований, выполненных на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических производств РХТУ им. Д.И. Менделеева в период с 2000 по 2021 г.

### Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

#### 1.1 Диоксид церия. Физико-химические и каталитические свойства

#### 1.1.1 Особенности структуры нанодисперсного диоксида церия

Диоксид церия благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам широко используется в самых разнообразных сферах человеческой деятельности: микро- и наноэлектроника, оптические, защитные противокоррозионные покрытия, твердооксидные топливные элементы, биомедицинские препараты, сенсорные устройства, керамика, полирующие смеси, абразивы и т.д. [1 - 19].

Диоксид церия обладает кубической гранецентрированной решеткой типа флюорита (пространственная группа Fm3m), элементарная ячейка которой представлена на рисунке 1.1. Параметр решетки при комнатной температуре составляет 0,5411 нм [1, 2]. Ионы Се<sup>4+</sup> расположены в вершинах, тетраэдрические пустоты заняты ионами O<sup>2</sup> (рисунок 1.1а). Середина ребер куба и центр образуют так называемые октаэдрические пустоты [20]. Благодаря этому диоксид церия обладает аномально высокой мобильностью решеточного кислорода вследствие достаточно легкого возникновения кислородной вакансии по механизму Шоттки (1.1) [8]:

$$O^{2-} = \frac{1}{2} O_{2(\Gamma)} + V_0^{\bullet \bullet} + 2e^{-}.$$
(1.1)

Образовавшиеся при этом электроны восстанавливают ионы  $Ce^{4+}$  до состояния  $Ce^{3+}$ . Таким образом, в результате возникновения одной кислородной вакансии происходит образование двух ионов  $Ce^{3+}$ .

Важная роль принадлежит расположению ионов  $Ce^{4+}$  и  $O^{2-}$  в кристаллической решетке, при чем координация изменяется в зависимости от кристаллографической грани (рисунок 1.1 б, в, г). Для грани {111} координационное число кислорода равно 3, а для церия - 7. В то время как для грани {110} координационное число кислорода также равно 3, для церия снижается до 6. На поверхности грани {100} присутствуют атомы кислорода в координации 2, которые могут быть удалены из

кристаллической решетки с образованием анионной вакансии при условии сохранения флюоритной структуры [8].



Рисунок 1.1 – Координация атомов церия и кислорода в кристаллической решетке диоксида церия в зависимости от кристаллической грани [8]

Таким образом, наиболее устойчивой и плотноупакованной гранью является грань {111} [9]. Открытые грани {100} и {110} более активны вследствие более высокой мобильности кислорода в кристаллической решетке [10]. Для грани {110} характерно протекание сложнофасечного разупорядочения, что сопровождается образованием валентно ненасыщенных связей, приводящих к реконструкции поверхности [10, 11]. Анионные вакансии на грани {111} образуются уже при комнатной температуре [9, 12, 19]. Наиболее устойчивыми формами являются группы, состоящие из двух, трех и более вакансий. С помощью компьютерного

моделирования, проведенного на основе расчетов потенциалов Маделунга, высказано предположение о существовании поверхностных вакансионных структур двух типов [13], которые локализованы на ближайших атомах церия (рисунок 1.2 а) и на удаленных атомах (рисунок 1.2 б). Наиболее стабильной формой является так называемый «тример» вакансий, не относящийся ни к одному из ионов Ce<sup>3+</sup>. «Тример» выполняет роль зародыша, который впоследствии преобразуется в линейную вакансионную структуру, длина которой возрастает с увеличением количества вакансий. На рисунке 1.3. представлено схематическое изображение различных структурных моделей локализации поверхностных вакансий от одиночной до протяженной дефектной структуры.



Рисунок 1.2 – Вакансионные структуры диоксида церия на грани {111}: а – вакансии локализованы на ближайших атомах церия; б – локализация на удаленных атомах церия



○ - O<sup>-2</sup>, ● - Ce<sup>+4</sup>, ● - Ce<sup>+3</sup>, ◎ - анионные вакансии

Рисунок 1.3 – Локализация анионных вакансий на поверхности диоксида церия: а – одиночная вакансия, б – двойная вакансия, в – тройная и с – бесконечная дефектная структура

Появление и исчезновение вакансий на поверхности диоксида церия, согласно результатам исследований [14, 15], определяется содержанием кислорода в газовой фазе.

С помощью метода рамановской спектроскопии установлено, что при адсорбции кислорода из газовой фазы на поверхности диоксида церия происходит образование пероксидных и супероксидных дефектов [16]. Наличие дефектов на грани {111} диоксида церия находится в прямой корреляции с его реакционной способностью по отношению к кислороду. Для граней {100} и {110} наблюдается повышенная реакционная способность в реакциях окисления [17, 18]. При протекании каталитических реакций наиболее вероятным является участие совокупности граней диоксида церия.

На поверхности диоксида церия протекает процесс адсорбции и десорбции атомов кислорода по общепринятой схеме кислородного обмена (1.2) [10]:

$$O_{2 (ra3)} \rightarrow O_{2 (adc)} \rightarrow O_{2^{-}(adc)} \rightarrow O_{2^{-}(adc)} \rightarrow 2O^{-}_{(adc)} \rightarrow 2O_{2^{-}(TB)}.$$
(1.2)

Вышеуказанный процесс можно сравнивать с колебаниями маятника. Так, при окислении частиц (движение влево) происходит формирование

стехиометрического диоксида церия. При восстановлении (движение вправо) – нестехиометрия возрастает (рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Схема колебательного процесса окисления-восстановления частицы диоксида церия [19]

Структура флюорита обладает способностью обеспечивать высокую устойчивость катионной подрешетки даже при существенных изменениях кислородной матрицы [1]. В соответствии с правилом Полинга, координационное число, определяющееся соотношением радиусов катиона и аниона (r<sub>k</sub>/r<sub>a</sub>), для кубической структуры должно составлять > 0,732. Для диоксида церия данная величина значительно меньше и составляет 0,702 [19].

Для диоксида церия характерна стабильность флюоритной кристаллической структуры при возникновении на поверхности ионов Ce<sup>3+</sup>. Согласно результатам данных исследований, в области температур менее 400°C образуются соединения переменного состава: Ce<sub>11</sub>O<sub>20</sub>, Ce<sub>62</sub>O<sub>112</sub>, Ce<sub>40</sub>O<sub>72</sub>, Ce<sub>39</sub>O<sub>70</sub>, Ce<sub>29</sub>O<sub>52</sub>, Ce<sub>19</sub>O<sub>34</sub>, Ce<sub>9</sub>O<sub>16</sub> и Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, что соответствует стехиометрическим формулам MO<sub>1,818</sub>, MO<sub>1,806</sub>, MO<sub>1,800</sub>, MO<sub>1,795</sub>, MO<sub>1,793</sub>, MO<sub>1,789</sub>, MO<sub>1,778</sub> и MO<sub>1,714</sub>, соответственно [19-21]. Образование

вышеперечисленных фаз обусловлено упорядочением анионных вакансий по мере их возникновения в кристаллической решетке диоксида церия. Именно эта особенность позволяет диоксиду церия участвовать в обратимой реакции «окисления-восстановления» В зависимости ОТ окислительной или восстановительной среды без осуществления резких фазовых переходов (рисунок 1.4.) [21]. В восстановительной атмосфере происходит формирование нестехиометрического CeO<sub>2-δ</sub>, где 0 < δ < 0,5, который сохраняет структуру вплоть до температуры 650°С. В окислительной атмосфере флюорита нестехиометрический CeO<sub>2-б</sub> легко окисляется. Образование Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возможно только при высокотемпературном восстановлении в потоке водорода.

Количество кислорода, который выделяется при восстановлении и поглощается при окислении, называется кислороднонакопительной или буферной емкостью (OSC) [19].



Рисунок 1.5 – Зависимость содержания ионов Ce<sup>+3</sup> от диаметра частиц диоксида церия [22]

Для диоксида церия наблюдается увеличение параметра элементарной ячейки при уменьшении размеров частиц (рисунок 1.6). Наблюдаемое изменение параметра элементарной ячейки диоксида церия с достаточной точностью можно описать с помощью зависимости (1.3) [19]:

$$\Delta a = 0.025 \cdot D^{-2.1} \tag{1.3}$$

где ∆*а* – изменение параметра кристаллической решетки диоксида церия, нм; D – диаметр частиц диоксида церия, нм.

Увеличение параметра кристаллической решетки происходит вследствие частичного удаления с поверхности атомов кислорода, в результате этого происходит генерирование анионных вакансий и образование ионов  $Ce^{3+}$ , имеющих ионный радиус 1,02 Å по Белову и Бокию, что существенно больше относительно такового для  $Ce^{4+}$  0,88 Å [15, 19, 22-29]. При этом доля содержание ионов  $Ce^{3+}$  в приповерхностном слое увеличивается с уменьшением размера частиц (таблица 1.1). Полное превращение  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  происходит при критическом размере частиц 1,9 нм [15, 19, 22, 24].

Таблица 1.1 – Зависимость размера и состава частиц СеО<sub>2</sub>[19]

Размер	Доля атомов церия в припо-	$Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+}),\%$	Номинальный
частиц,	верхностном слое, % (расчет-	(экспериментальные	состав
HM	ные данные)	данные	
7,0	27	21	CeO <sub>1,894</sub>
4,6	43	38	CeO <sub>1,810</sub>
2,6	75	74	CeO <sub>1,630</sub>
1,9	100	-	_

Кислородная нестехиометрия наночастиц  $CeO_2$  увеличивается в направлении от центра к поверхности. Таким образом, структуру наночастиц диоксида церия можно представить как «core-shell». Толщина поверхностного слоя  $Ce_2O_3$  зависит от размера частиц и увеличивается с уменьшением размера частиц  $CeO_2$  [15, 23, 27, 28]. На рисунке 1.6. представлено схематическое изображение кристаллических макроскопических частиц (а) и наночастиц  $CeO_2$  (б), на которой показано распределение ионов  $Ce^{3+}$  и анионных вакансий в кристаллической решетке [29]. Образование ионов  $Ce^{3+}$  подтверждено результатами деконволюции рентгенофотоэлектронных спектров [29].



Рисунок 1.6 – Кристаллическая решетка диоксида церия: а-макрокристаллическая частица; б- нанодисперсная частица [22]

Ионы Ce<sup>3+</sup> могут взаимодействовать с молекулярным кислородом, адсорбированным из воздуха, с образованием активированной формы кислорода – супероксида (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) (1.4.):

$$Ce^{3+} + O_{2(ra3)} \rightarrow Ce^{4+} + O_{2}^{-}.$$
 (1.4)

На основании результатов квантово-механических расчетов показано, что поверхность кластеров, содержащих не более 10 атомов церия, полностью покрыта слоем адсорбированных молекул кислорода в виде супероксид-ионов O<sub>2</sub><sup>-</sup> [13].

Дефектная структура диоксида церия исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Мода  $F_{2g}$ , соответствующая кристаллической решетке диоксида церия, наблюдается при 450 см<sup>-1</sup>, которая при наличии наноразмерного состояния смещается в область более низкой энергии. Вторая Рамановская мода при 600 см<sup>-1</sup> характеризует кислородные вакансии. При температурах выше 300°C происходит ее исчезновение, а основная мода  $F_{2g}$  смещается в область более высоких энергий. Данный эффект обусловлен укрупнением частиц диоксида церия под действием температуры [30].

Методом температурно-программируемого восстановления  $(T\Pi B-H_2)$ проведено исследование окислительно-восстановительных свойств поверхности диоксида церия было (рисунок 1.7). На ТПВ-Н<sub>2</sub> профиле можно выделить 3 области, в которых наблюдается наличие максимумов. Так, в области I, соответствующей температурам ниже 300 °C, протекает восстановление слабосвязанного поверхностного кислорода. В результате восстановления поверхностных слоев кислорода в интервале температур 300-600 °С (область II) происходит образование молекул воды. В диапазоне температур 600-1000°С (область III) протекает диффузия ионов кислорода из объема к поверхности [31]. Проведенные исследования методом ТПВ-Н2 позволили установить корреляцию потребляемом между количеством водорода, на восстановление В низкотемпературной области, и величиной удельной поверхности. Так, для материалов, имеющих более развитую поверхность, наблюдается увеличение пика, соответствующего восстановлению поверхностных слоев диоксида церия.

Наличие высокоподвижных форм кислорода на поверхности обуславливает активность диоксида церия в окислительно-восстановительных процессах с участием активного кислорода, лежащих в основе работы топливных элементов, катализаторов и газовых сенсоров [32]. Очевидно, что стратегия синтеза диоксида церия должна быть направлена главным образом на получение нанодисперсного диоксида церия.

25



Рисунок 1.7 – ТПВ-Н2 нанодисперсного диоксида церия [31]

#### 1.1.2 Методы синтеза нанодисперсного диоксида церия

Разработанные методы синтеза нанодисперсного диоксида церия можно условно разделить на процессы, протекающие в газовой, твердой и жидкой фазах [19].

К первой группе относится метод, основанный на испарении металлического церия с конденсацией в зоне холодных температур и последующего окисления до диоксида церия [33], химическое осаждение из газовой фазы [34].

Метод твердофазного синтеза заключается в проведении термолиза солей церия в области высоких температур [35] и механохимического синтеза [36, 37].

К жидкофазным методам синтеза относятся осаждение в водных и водноорганических средах, синтез в микроэмульсиях и обратных мицеллах, темплатный синтез. Их основным преимуществом является экономичность, отсутствие необходимости использования дорогостоящего оборудования, поэтому на сегодняшний день жидкофазные методы получили наибольшее распространение [19].

#### Синтез диоксида церия путем термолиза малорастворимых соединений

Синтез нанокристаллического диоксида церия методом быстрого осаждения основан на осаждении ионов церия в присутствии оснований (гидроксидов щелочных металлов, аммония или тетраалкиламмония) и их последующего термического разложения [19].

Для синтеза наночастиц диоксида церия, как правило, применяют водорастворимые соли Се (III). Образующиеся осадки: гидроксид, оксалат, карбонат церия (III) и др., имеют крайне низкое значение произведения растворимости, поэтому условия протекания реакции можно отнести к неравновесным.

При взаимодействии солей Ce<sup>3+</sup> с щелочами и гидроксидом аммония образуется смесь гидроксидных соединений переменного состава. Осадок представляет собой гель, который при контакте с воздухом меняет окраску с фиолетового, свидетельствующего о наличии промежуточных кислородсодержащих соединений церия, до серо-желтого [38]. При окислении ионов Ce<sup>3+</sup>в щелочной среде протекает реакция полимеризации (1.5) [39,40]:

$$Ce^{3+} + \frac{1}{2}O_2 + x H_2O + y OH^- \Rightarrow [Ce(H_2O)_x(OH)_y]^{(4-y)-}.$$
 (1.5)

Вероятно, что в маточном растворе протекает реакция дегидратации остаточных гидрооксосоединений Ce<sup>4+</sup> и кристаллизация CeO<sub>2</sub> [19, 41]. Установлено, что проведение осаждения в водно-этанольной или водно-изопропанольной средах получаются менее агрегированные образцы нанопорошков CeO<sub>2</sub>, удельная поверхность и фрактальная размерность которых составляют 110-220 м<sup>2</sup>/г и 2,50-2,68 соответственно [19, 42, 43].

Исследования, проведенные авторами [19], показали, что природа исходной соли церия оказывает влияние на дисперсный состав получаемых образцов. Так, показано, что при использовании CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O происходит формирование более крупных частиц нежели, чем при использовании

Се(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Се(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]. Наблюдаемое различие, по-видимому, связано с трансформацией Се(OH)<sub>3</sub> путем топотаксических превращений в диоксид церия.

Определяющим фактором дисперсности синтезируемых частиц CeO<sub>2</sub> является концентрация исходных растворов церия: уменьшение концентрации растворов нитрата церия (III) в изопропиловом спирте от 0,8 до 0,02 М приводит к уменьшению среднего размера частиц диоксида церия от 12 до 3 нм [19]. Наблюдаемая тенденция сохраняется и при использовании в качестве исходного раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] [19, 42].

Необходимо также отметить влияние способа осаждения на физикохимические свойства, такие как, микроморфология, удельная поверхность, параметр элементарной ячейки [19, 43]. Показано, что при обратном методе осаждения образуются более дисперсные осадки по сравнению с прямым осаждением, удельная поверхность которых составляет 90 м<sup>2</sup>/г. Характерной особенностью метода обратного осаждения является повышенное содержание Ce<sup>4+</sup>, что приводит к снижению каталитической активности [19].

При проведении процесса при повышенных температурах могут быть использованы сульфат аммония, гидразин, гексаметилентетраамин C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, разлагающиеся в процессе синтеза до аммиака, являющиеся альтернативой быстрому осаждению [19]. Преимуществом этого метода является возможность контролировать степень пресыщения, устранения локальных градиентов концентраций, возникающих при обычном смешении исходного раствора и осадителя [19]. При этом получаются слабоагрегированные наночастицы CeO<sub>2</sub> размером 6-50 нм [19, 45]. Авторами [46, 47] показано, что при проведении гидролиза солей церия в присутствии гексаметилентетрамина C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> зависимость размера формирующихся частиц CeO<sub>2</sub> от таких факторов, как температура и мольное соотношение реагентов, имеет линейную корреляцию. Данная методика позволяет получать наночастицы диоксида церия размером 6-50 нм [46-52].

Использование в качестве гидролизующего агента мочевины приводит к формированию стержневидных частиц осадков оксикарбоната церия (III) (1.6) [19]:

$$2Ce(H_2O)_n^{3+} + 3 CO_3^{2-} \rightarrow Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O + CO_2 + (2n-1) H_2O.$$
(1.6)

Образующийся осадок подвергается гидролизу, в результате которого происходит кристаллизация CeO<sub>2</sub>. Интересным является предположение об образовании в качестве продукта сложной соли (CO<sub>3</sub>)CeOCe(CO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O [53]. При проведении гидролиза мочевины в гидротермальных условиях (120-180°C) происходит образование двух фаз гексогонального гидроксокарбоната церия — И орторомбического оксокарбоната (III) [54]. Состав продуктов синтеза определяется соотношением реагентов температуры синтеза. Введение И темплатов (полиэтиленгликолей с массой 1000 и 20000 и бромид цетилтриметиламмония) приводит к формированию частиц Ce(OH)CO3 октаэдрической формы [54]. Морфология частиц сохраняется при последующем отжиге. Частицы СеО<sub>2</sub> ромбической формы синтезированы путем гидротермальной обработки растворов, содержащих нитрат церия (III), карбамид и бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), с последующей термической обработкой при 500°С [19, 55].

Достаточно подробно изучен карбонатный метод синтеза диоксида церия, суть которого заключается в осаждении церия при помощи карбонатов или гидрокарбонатов щелочных металлов и аммония [56-58]. В температурном интервале 20-80°С происходит кристаллизация карбоната церия со структурой типа лантанита Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. В интервале более низких температур наблюдается образование двойного карбоната, а при более высоких температурах – оксокарбоната церия. Синтезированный материал имеет мезопористую структуру, удельная поверхность которого составляет 100-120 м<sup>2</sup>/г. Несомненным преимуществом карбонатного метода является его простота, образование хорошо фильтруемых осадков.

Сравнительный анализ физико-химических и каталитических свойств диоксида церия, синтезированного путем осаждения гидрокарбонатом аммония и гидроксидом аммония, показал различия в электронных и структурных характеристиках [59]. С привлечением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ИК-спектроскопии, термопрограммируемой реакции ТПР-СО установлено, что диоксид церия, полученный гидроксидным методом, имеет более высокую концентрацию точечных и протяженных дефектов, обладает высокой подвижностью кислорода. Также показано, что для образцов, синтезированных карбонатным методом, наблюдается более низкая термическая устойчивость по сравнению с материалом, полученным путем осаждения аммиаком.

#### Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез

Широкое применение для синтеза нанодисперсного диоксида церия получил гидротермальный метод [19, 60-64]. Проведение синтеза с использованием в качестве исходной соли – хлорида церия (III) приводит к образованию микропластинок CeO<sub>2</sub> ромбической формы [62]. Использование в качестве структурообразующего агента ЦТАБ сопровождается изменением направления роста кристаллов и образованием наностержней CeO<sub>2</sub> [61]. Формирование нанострежней происходит и при использовании более экономичного агента – полиэтиленгликоля (ПЭГ) с массой 200, 600, 2000, 20000, при этом происходит формирование частиц размером 100-150 нм [63]. Применение ультразвуковой обработки позволяет снизить размер частиц до 20 нм. Использование поливинилпирролидона (ПВП) приводит к уменьшению среднего размера частиц с 25 до 9 нм [64].

В ряде работ [65-67] предлагается использовать для синтеза нанокристаллического диоксида церия гидротермально-микроволновой обработку, в результате которой происходит формирование наночастиц диоксида церия размером 4-5,8 нм и развитой удельной поверхностью 143-207 м<sup>2</sup>/г.

#### Золь-гель синтез

Привлекательной технологией для синтеза нанопорошков CeO<sub>2</sub> является золь-гель метод, позволяющий получать продукт с регулируемым размером и формой частиц, высокой однородностью при относительно низких температурах (до 90°C) [68-70]. В качестве предшественника церия используются соли неорганической (хлорид, нитрат) и органической (метоксиэтоксид, ацетилацетонат, изопропилат, β-дикетонат) природы [71-82]. Синтезируемые образцы имеют 4-25 нм, обладают мезопористой структурой, имеют удельную поверхность 70-140 м<sup>2</sup>/г и средний размер составляет 10-20 нм. Данный метод

является перспективным, поскольку позволяет получать материалы с заданной пористой структурой и однородным распределением по размерам.

#### Цитратный метод

В работах [83, 84] рассмотрен метод полимерного предшественника (метод Печини). Однако в этом методе используется большое количество органических реагентов (лимонная кислота, этиленгликоль) в расчете на единицу массы получаемого материала.

#### Сонохимический метод

Сонохимический метод основан на использовании ультразвукового воздействия в процессе быстрого осаждения CeO<sub>2</sub> из водных растворов или получения высокодисперсных аэрозолей церийсодержащих растворов с последующей термической обработкой [19, 85].

Использование ультразвуковой обработки при быстром осаждении диоксида церия описано в работах [85, 86]. Ультразвуковую обработку применяют для повышения дисперсности частиц диоксида церия, а также композиций на его основе допированных ионами Gd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> и Zr<sup>4+</sup> в процессе осаждения [85, 87-90].

Сравнительный анализ методов синтеза диоксида церия позволяет сделать вывод о том, что наиболее простым методом является метод быстрого осаждения с последующей термической обработкой. Как показали исследования, проведенные авторами [91], CeO<sub>2</sub> имеет высокую каталитическую активность за счет наличия большого количества вакансий и высокой подвижности кислорода. Недостатком метода является образование сильно агрегированных частиц CeO<sub>2</sub>. Для решения этой проблемы целесообразно проведение процесса в водно-изопропанольной среде.

# 1.1.3 Каталитическая активность диоксида церия в реакциях экологического катализа

Диоксид церия широко используется в области экологического катализа: окисление СО, селективное окисление СО в токе водорода (PROX-процесс), автомобильные конвекторы (TWC), окисление летучих органических соединений, жидкофазное окисление, топливные элементы (SOFC) и др. [1, 91-93].

Реакция окисления СО протекает по механизму Марса-Ван-Кревелена, что подтверждено путем исследования изотопного обмена кислорода <sup>18</sup>O с помощью in situ ИК-спектроскопии-квадрупольной масс-спектрометрии (IR-QMS) [92, 93]. Окисление СО протекает за счет решеточного кислорода, о чем свидетельствует доминирование на начальном этапе продукта  $C^{16}O_2$ , затем происходит образование  $C^{18}O_2$  (рисунок 1.8). Меченный атом <sup>18</sup>O встраивается в кристаллическую решетку диоксида церия путем «залечивания» вакансии. В данном случае скорость процесса высока, проведение исследований промежуточных соединений с помощью ИК-спектроскопии не представляется возможным. Также возможно протекание реакции окисления СО посредством разложения поверхностных карбонатных групп, связанных с ионом Ce<sup>+3</sup>, имеющих мостиковые или одиночные связи (рисунок 1.8).

Каталитическая активность диоксида церия определяется структурными факторами, главным образом морфологией частиц и кристаллической гранью, участвующей в превращении, а также степень ее использования. Наибольшей активностью обладают частицы стержнеобразной формы, содержащие преимущественно каталитически активные грани – {110} [93].

В реакции окисления CO активность граней диоксида церия изменяется в следующем порядке: {100}>{110}>{111}[94-103].

Исследования, проведенные в работе [103], показали, что диоксид церия, синтезированный путем быстрого осаждения гидроксидом аммония, проявляет более высокую активность по сравнению с образцами, полученными путем термолиза нитрата церия и карбоната церия, за счет содержания большого количества вакансий и высокой подвижности кислорода. Однако при этом образуются сильно агрегированные частицы, что является характерным для материалов, синтезированных в водной среде. С целью снижения агломерации рекомендуется проведение процесса в водно-изопропанольной среде, при этом формируются менее агломерированными частицы размером 8-12 нм [19].



Рисунок 1.8 – Механизм окисления СО на диоксиде церия [92]

# 1.2 Церийсодержащие твердые растворы с флюоритоподобной кристаллической структурой

Церийсодержащие твердые растворы с флюоритоподобной кристаллической структурой широко применяются в качестве твердых электролитов топливных элементов, носителей и катализаторов различных химических процессов. Интерес к таким соединениям неслучаен, поскольку допирование диоксида церия ионами dи f- элементов позволяет улучшить его физико-химические свойства [1, 2, 104]. Как правило, при выборе допантов для синтеза твердых растворов замещения используют соединения, имеющие схожее кристаллическое строение. В случае изовалентных систем достигается максимальная растворимость. Различие в ионных радиусах между допантом и церием не должно превышать более 15 %, в противном случае существует область ограниченной растворимости [105].

Если допант имеет степень окисления 2+ или 3+ происходит формирование композиций с различными дефектами (1.7 и 1.8):

$$2 \operatorname{MO} + \operatorname{Ce}_{\operatorname{Ce}} \to 2 \operatorname{M}_{\operatorname{Ce}} + \operatorname{CeO}_2 + 2\operatorname{V}_{\operatorname{O}}$$

$$(1.7)$$

$$2 M_2 O_3 + 3 Ce_{Ce} \rightarrow 4 M_{Ce} + 3 CeO_2 + 2V_0$$
(1.8)

где М – двух- или трехвалентный катион, Ce<sub>Ce</sub> – катион церия в позиции церия в кристаллической решетке, М<sub>Ce</sub> – катион иона-допанта в кристаллической решетке CeO<sub>2</sub>, V<sub>O</sub> -вакансия [2].

Применение допирования диоксида церия ионами Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> приводит к увеличению кислородной нестехиометрии, повышению OSC и росту каталитической активности в окислительных процессах [106-113]. При этом мобильность кислорода в решетке увеличивается в большей степени при введении трехвалентного катиона.

# 1.2.1 Бинарные твердые растворы ZrO<sub>2</sub> -CeO<sub>2</sub> с флюоритоподобной кристаллической структурой

Наиболее часто применяются твердые растворы  $ZrO_2$ -CeO<sub>2</sub>, которые формируются в результате изоморфности структур  $ZrO_2$  и CeO<sub>2</sub> и близости ионных радиусов ( $r_{Ce}^{4+} = 0, 88$  Å по Белову и Бокию,  $r_{Zr}^{4+} = 0, 82$  Å). Из фазовой диаграммы, представленной на рисунке 1.9, следует, что возможно образование структур трех типов – моноклинной, тетрагональной и кубической [2, 104]. Область моноклинной (m) симметрии существует при мольной доле CeO<sub>2</sub> менее 10 мол.% при температурах ниже 1000 К. Кубическая (c) фаза существует при содержании CeO<sub>2</sub> более 80 мол.%. Средняя область диаграммы  $ZrO_2$ -CeO<sub>2</sub> является наиболее неопределенной. С помощью методов рентгеновской дифракции и рамановской

спектроскопии выделены следующие фазы: t, t' и t'' [114]. Образование стабильной фазы t происходит в результате диффузионных изменений фазы t'. Форма t'' занимает промежуточное положение между кубической и t'. На дифрактограммах t'' идентифицируется как кубическая со структурой Fm3m [115]. Согласно данным, приведенным в работе [116], форма t'' образуется при содержании CeO<sub>2</sub> 50-60 мол.%.



Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма бикомпонентной системы ZrO<sub>2</sub> -CeO<sub>2</sub> [115]

Таким образом, в зависимости от соотношения Се:Zr возможно присутствие пяти модификаций: одна кубическая *c*, тетрагональные: *t*, *t*', *t*'' и моноклинная *m* [2, 104, 114]. С точки зрения катализа, наиболее привлекательной является композиция  $Zr_xCe_{1-x}O_2$ , имеющая кубическую структуру, для которой характерны разупорядоченные катионную и анионную подрешетки, что способствует увеличению кислородонакопительной способности и реакционной способности к водороду и СО [20, 117, 118]. Отмечено уменьшение параметра кристаллической решетки при сохранении кубической структуры до содержания циркония 50%, что обусловлено меньшим ионным радиусом  $Zr^{4+}$  относительно иона  $Ce^{4+}$  [118]. При

этом происходит уменьшение объема тетраэдрических пустот и возникают благоприятные условия для транспорта ионов О<sup>2-</sup> в кристаллической решетке [119]. Установлена корреляция между содержанием диоксида церия в рассматриваемых бинарных композициях и радиусом канала кислорода для транспорта в кристаллической решетке (рисунок 1.10). Наибольшее значение радиуса транспортного канала кислорода наблюдается для систем 50-80 мол.%, при этом максимальная величина соответствует материалам с содержанием диоксида церия 70 мол.%. Наблюдаемое увеличение OSC авторы [120] связывают С возникновением слабосвязанной и сильносвязанной формы кислорода. Как показали теоретические расчеты и проведенные EXAFS исследования, в твердых растворах происходит образование кислородных форм. Сильносвязанному кислороду соответствует кислородная форма с формальным зарядом 2,2, а слабосвязанной - 1,7. Присутствие в кристаллической решетке катиона меньшего ионного радиуса (в данном случае, Zr<sup>4+</sup>) приводит к искажению его кислородного окружения, о чем свидетельствует удлинение первой половины связей Ме-О и уменьшение второй половины [20]. Как правило, такой характер связи характерен для ионов, обладающих высокой активностью [121].

Проведенные авторами [122] квантово-химические расчеты показали, что при допировании ионами Zr<sup>4+</sup> происходит уменьшение энергии образования анионной вакансии до 2,96 эВ против 3,86 эВ для чистого диоксида церия.

Введение ионов  $Zr^{4+}$  в кристаллическую структуру диоксида церия приводит к увеличению термической стабильности [117]. Процесс спекания диоксида церия наблюдается уже при температурах близких к 700°С, в то время как твердые растворы  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  стабильны до 900°С.

Как показал проведенный сравнительный анализ величин OSC для чистого диоксида церия и бикомпонентных композиций, результаты которого представлены на рисунке 1.11, для твердых растворов наблюдается сохранение более высоких значений OSC по сравнению с чистым диоксидом церия.
Необходимо отметить, что величина изменений в случае бикомпонентных систем менее значительна. Оптимальной композицией являются твердые растворы, содержащие цирконий в интервале 20-30 % [124].



Рисунок 1.10 – Радиус транспортного канала кислорода в твердых растворах Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> для кубической и тетрагональной структуры [119]

Помимо соотношения Ce:Zr фазовый состав твердого раствора зависит от выбранной методики синтеза. В литературных источниках представлено большое количество методов получения твердых растворов Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, начиная от классических (керамический метод и соосаждение) и заканчивая микроволновым синтезом.

По данным [124], образцы с содержанием диоксида церия более 50 мол. %, полученные спеканием диоксидов церия и циркония при температуре 1600°С в

течение 1 часа, являются однофазными. При дальнейшем повышении содержания ZrO<sub>2</sub> образуется двухфазная система, состоящая из кубической и тетрагональной фаз.



Рисунок 1.11 – Кислородонакопительная способность (OSC) церийсодержащих материалов после проведения термического старения при 750, 900 и 1050°С:

CZ01- CeO<sub>2</sub>; CZY01- Y<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,15</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>1,975</sub>; CZ02- Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>; CZY02-

 $Y_{0,1}Zr_{0,3}Ce_{0,6}O_{1,95}$ ; CZ03- Zr<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub>; CZY03-  $Y_{0,25}Zr_{0,45}Ce_{0,4}O_{1,925}$ ; CZ04-

 $Zr_{0,6}Ce_{0,4}O_2; CZY04 - Y_{0,2}Zr_{0,6}Ce_{0,2}O_{1,9}; CZ05 - Zr_{0,8}Ce_{0,2}O_2; CZY05 - Y_{0,25}Zr_{0,75}O_{1,875}.$ 

Наиболее многочисленными являются исследования формирования твердых растворов методом соосаждения [117, 125 - 135]. Одним из факторов, влияющим на состав продукта, является соотношение Ce:Zr. Исследования формирования твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  методом соосаждения в системе Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>OH-H<sub>2</sub>O показали, что при содержании  $ZrO_2 < 33$  мол.% по данным

рентгенофазового анализа (РФА) наблюдается образование кубической фазы [117, 125-130]. При дальнейшем увеличении содержания ZrO<sub>2</sub> > 33 мол.% происходит образование двух фаз: кубической и тетрагональной [142, 148, 131-135]. Формирование композиций с содержанием Zr ~ 50 мол.% происходит при выше 600°C и продолжительностью прокаливания от 4 часов.

Другим, не менее важным фактором, определяющим фазовый состав твердого раствора, является температура синтеза. Фазовый состав образцов, синтезированных в системе с соотношении Ce:Zr ~ 1 при температурах 20 и 70°C, различен [135]. В первом случае материал является однофазным, который представить, как кубическую, так и тетрагональную структуру. При повышении температуры синтеза до 70°C образуется композиция, состоящая из двух фаз: кубической – Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2-8</sub>, где x = 0,20-0,27 и тетрагональной. В работах [116, 126] также было показано наличие тетрагональной фазы, не отличимой в рамках рентгенофазового анализа от кубической.

Дисперсные свойства синтезированных материалов зависят от химической природы исходных солей. Так, установлено, что наиболее высокой удельной поверхностью и развитой пористой структурой обладают образцы, синтезированные из растворов Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. В зависимости от температуры прокаливания удельная поверхность составляет 80-120 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор – 0,05-0,455 см<sup>3</sup>/г. Применение ZrOCl<sub>2</sub> приводит к значительному снижению величины удельной поверхности до 42,3 м<sup>2</sup>/г, что обусловлено отрицательным влиянием ионов Cl<sup>-</sup>, увеличивающих спекаемость материалов [134].

При использовании золь-гель метода сохраняется аналогичная тенденция. Образование однофазного продукта, имеющего кубическую структуру, наблюдали при содержании ZrO<sub>2</sub> 25 мол. %, а при 50 мол.%, также как и в методе осаждения, обнаружено присутствие тетрагональной фазы. В работе [138] исследовано влияние температуры термолиза на образование твердого раствора с содержанием CeO<sub>2</sub> от 67 до 100 мол.%. Так, для материала, прокаленного при 700°C, характерны широкие рефлексы, что свидетельствует невысокой степени кристалличности. При

900°C происходит повышении температуры прокаливания ДО усиление термодиффузионных процессов, что сопровождается увеличением кристалличности. При этом происходит линейное уменьшение параметра кристаллической решетки *а* при увеличении содержания ZrO<sub>2</sub>, что указывает на соответствие правилу Вегарда для бинарных твердых растворов. Авторами [138] исследована возможность синтеза твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  (x=1; 0,3; 0.5; 0,8) из исходных растворов  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_3$  и ZrOCl<sub>2</sub> и осадителя NH<sub>4</sub>OH с последующей гидротермальной обработкой при одновременном нагреве до 40-50°С. Синтезированные образцы состояли из смеси двух фаз: кубической и моноклинной. В работе [140] формирование твердых растворов на основе кубической решетки  $CeO_2$  происходит при содержании  $ZrO_2$  не более 20 мол.%.

Для синтеза твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$ применяется И микроэмульсионный метод. В работе [141] получение образцов Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> проводили из растворов ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в присутствии (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH (TMAH), гексана, гексанола и ПАВ – Triton X-100 при постоянном перемешивании в течение 24 часов. Осадки промывали метанолом, сушили и прокаливали при температуре 500°С в течение 2 часов. Полученный материал имел развитую удельную поверхность 110 м<sup>2</sup>/г. Авторами [141] синтез твердого раствора Zr<sub>0.33</sub>Ce<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> проводили из суспензий, первая из которых содержала растворы солей и смесь ЦТАБ, бутанола и циклогексана, смешанных в соотношении 1:8:34 соответственно, и второй, содержащий гидроксид аммония. Полученный осадок сушили и прокаливали при температуре 550°С в течение 2 часов. Синтезированный материал имел развитую пористую структуру: удельная поверхность - 127,6 м<sup>2</sup>/г и общий объем пор - 0,166 см<sup>3</sup>/г. Применение цитратного метода позволяет получить Zr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> из смеси растворов нитратов церия, цирконила и лимонной кислоты путем выпаривания растворителя с последующим прокаливанием при температуре 500°С в течение 2 часов [141]. При введении на стадии синтеза СТАВ удалось синтезировать твердый раствор  $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$  с удельной поверхностью 75 м<sup>2</sup>/г [142].

Оригинальное решение использования при синтезе твердых растворов в качестве темплата – сосновых опилок продемонстрирована в работе [143]. При

содержании ZrO<sub>2</sub> образуется твердый раствор, имеющий кубическую структуру, дальнейшее повышение содержании ZrO<sub>2</sub> приводит к формированию смешанной системы, содержащей помимо твердого раствора  $ZrO_2$ тетрагональной модификации. Удельная поверхность получаемых материалов относительно  $M^2/\Gamma$ . Целесообразность 36 невелика И составляет использования углеродсодержащего материала на основе нефтяного кокса, удельная поверхность которого составляет 3100-3300 м<sup>2</sup>/г, показана авторами [144]. Носитель пропитывали растворами солей церия и циркония, затем полученную смесь прокаливали при температуре 550°C в течение 3 часов в атмосфере O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, в которой содержание кислорода составляло 15 %. Полученные твердые растворы имеют кубическую  $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ И  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ решетку. Отличительной особенностью является развитая удельная поверхность (131-134 м<sup>2</sup>/г).

Для получения твердых растворов использован метод сложноэфирных металлоорганических предшественников (ПМП), основанный на образовании хелатоподобных соединений металлов путем смешивания водных растворов исходных солей со сложными эфирами лимонной кислоты и этиленгликоля при нагревании с последующим прокаливанием при температуре 500 - 700°C [146].

Помимо перечисленных методов для синтеза твердых растворов Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> применяли распылительный пиролиз аэрозолей ZrO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> [148, 149] и механоактивацией в шаровой мельнице порошков ZrO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> [148].

Следует отметить, что рассмотрена только небольшая часть исследований, посвященных синтезу гомогенных твердых растворов Zr-Ce-O с флюоритоподобной структурой. Критерием качества синтеза является гомогенное распределение компонентов, что подтверждается с помощью анализа параметра решетки, который уменьшается пропорционально повышению доли катионов Zr<sup>4+</sup> в составе твердого раствора.

Особое внимание уделяется не только изучению их свойств в окислительных процессах, но и проблеме повышения и сохранения кислородонакопительной способности (OSC), термической стабильности, что обусловлено условиями эксплуатации катализаторов в автомобильных нейтрализаторах [135, 136, 145-157].

Повышение OSC в твердых растворах приписывают обычно искажениям в структурах флюорита, которые вызваны замещением катионов Ce<sup>4+</sup> на катионы меньшего радиуса, что сопровождается образованием пары «межузельный кислород-анионная вакансия» и дополнительного количества анионных вакансий вследствие возникновения катионов Ce<sup>3+</sup> [143], что приводит к увеличению параметра решетки вследствие большего ионного радиуса.

Для оценки активности твердых растворов целесообразно пользоваться величиной OSC, соответствующей количеству кислорода, поглощаемого или материалом условиях последовательной обработки выделяемого В окислительными и восстановительными газовыми смесями. На рисунке 1.14 приведена гистограмма величин OSC для систем Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> при различном содержании Zr (x), из которой следует, что оптимальное значение OSC наблюдается в интервале  $0,2 \le x \le 0,4$  [2]. OSC при температуре 400°C пропорциональна количеству поверхностных кислородных центров. Максимальное число поверхностных кислородных центров наблюдается для  $Zr_{0.33}Ce_{0.67}O_2$ 1.15). С твердого раствора (рисунок помощью метода ИК-спектроскопии и теоретических расчетов установлено наличие на поверхности  $CeO_2$  супероксидных центров  $O_2^-$ , возникающих в результате взаимодействия молекулярного кислорода с двумя соседними катионами Ce<sup>3+</sup>[2].

Авторами [163] проведены сопоставительные исследования OSC и термической устойчивости твердых растворов  $Zr_{0.33}Ce_{0.67}O_2$ , полученных методами соосаждения, гомогенного осаждения, гидротермального и микроэмульсионного синтеза. Показано, что материалы, синтезированный микроэмульсионным и гидротермальным методами, обладают высокими значением OSC, которое составляет 579,6 и 405,0 мкмоль/г соответственно. Однако после проведения термического старения (температура 1100°C, продолжительность 4 часа) показатели OSC и величины удельной поверхности значительно снижаются и уступают катализаторам, синтезированным методом соосаждения.



Рисунок 1.12 – Величины ОSC для твердых растворов Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, где х – содержание циркония, при температуре 400°C [158]

Для образца, полученного гидротермальным способом, в результате термического старения происходит распад кристаллической структуры на кубическую и тетрагональную фазу. В реакции конверсии СО образцы демонстрируют практически одинаковую конверсию, а при окислении углеводородов наблюдается более высокая активность для материала, синтезированного соосаждением.

Преимущество твердых растворов Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, синтезированных соосаждением перед образцами, полученными биоморфным методом, продемонстрировано в работе [134]. Материал, синтезированный с применением органических темплатов, обладает более подвижным кислородом и более высокой емкостью по кислороду, и имеет большую термическую стабильностью по сравнению с соосажденными образцами. Однако примеси, содержащиеся в темплате – сосновых опилках,

вызывают сегрегацию церий- и цирконийобогащенных фаз, что приводит к расслоению кристаллической структуры и ухудшению редокс-свойств материала.



Рисунок 1.13 – Корреляция между OSC и содержанием супероксидных центров O<sub>2</sub><sup>-</sup> после адсорбции молекулярного азота [158]

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о целесообразности применения как в качестве катализатора, так и носителя активной фазы твердого раствора Zr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, обладающего рядом преимуществ [159-161]:

- устойчивость кубической структуры, что является важным при эксплуатации катализатора в условиях повышенных температур;

- высокие значения OSC и каталитической активности, что определяет способность катализатора к участию в процессах, протекающих в нестационарных условиях при недостатке/избытке кислорода в газовой смеси.

# 1.2.2 Допирование сложнооксидной композиции Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> ионами редкоземельных элементов (РЗЭ)

Одной из наиболее распространенных областей применения сложных оксидов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  являются автомобильные каталитические нейтрализаторы (TWC), особенностью условий которых является нестационарность газового потока, возникающая в результате изменения соотношения топливо/воздух, что обуславливает необходимостью допирования твердого раствора ионами d- и fэлементов [137, 165-167]. Проведение модифицирования приводит не только к увеличению каталитической активности, но и предотвращает расслоение твердого раствора, возникающем при термическом старении, которое может протекать при эксплуатации катализаторов в области высоких температур.

Как правило, для стабилизации флюоритной структуры Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> используют в основном иттрий и лантан [137, 165-169], что обеспечивает сохранение кубической структуры даже при содержании диоксида церия 30 мол.%. Стабилизирующее действие трехвалентного катиона связывают со снижением координации атомов циркония за счет преимущественной локализации анионных вакансий рядом с атомами циркония.

Для синтезированных сложнооксидных композиций  $R_{0,1}Zr_{0,3}Ce_{0,6}O_2$  (R=Y, La, Pr, Tb) на основе кристаллической структуры диоксида церия, гомогенность которых подтверждена методом рамановской спектроскопии, установлено наличие корреляции между параметром кристаллической решетки и размером иона-допанта [170]. Исследование каталитической активности образцов в режиме работы каталитического автомобильного конвектора показало, что наибольшую активность проявляет  $Pr_{0,1}Zr_{0,3}Ce_{0,6}O_2$ .

Причиной увеличения каталитической активности допированных образцов является увеличение OSC, что связано с образованием дополнительного количества анионных вакансий, возникающих в результате введения в состав кристаллической решетки иона меньшей валентности. Так, наиболее высокое значение OSC для исследованных материалов  $M_{0,1}Zr_{0,45}Ce_{0,45}O_2$ , где M = Y, La, Mn,

характерно для марганецсодержащего образца, что, по-видимому, обусловлено легкостью редокс-перехода [166].

Исследование величин OSC для твердых растворов  $M_{0,1}Zr_{0,225}Ce_{0,675}O_2$ , где M = Nd<sup>3+</sup> и Pr<sup>3+</sup>, показало, что для празеодимсодержащего образца OSC составляет 656 мл/г, в то время как в случае допирования неодимом только 145 мл/г [171]. Изучение термической устойчивости, проводимой при температуре 1050°C в течение 4 часов при содержании паров воды 10 об.%, позволило установить, что введение в состав катализатора циркония позволяет сохранить OSC даже после выдержки образца в «жестких» условиях в отличие от твердых растворов, не содержащих цирконий.

Каталитические свойства тройных систем  $Me_2O_3$ - $ZrO_2$ - $CeO_2$  (Me = La, Nd, Pr, Tb, Y) изменяются незначительно, но при этом находятся в корреляции с величиной OSC [171]. Исследование термостойкости в гидротермальных условиях при температуре 1050°C в течение 4 часов в атмосфере азота, содержание паров воды в котором составляло 10% H<sub>2</sub>O, показало, что уменьшение OSC для твердых растворов  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  и  $Pr_{0,15}Zr_{0,2}Ce_{0,62}O_2$  незначительно. Для диоксида церия, Nd<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> и Gd<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> наблюдается значительное снижение OSC. Аналогичные результаты приведены авторами [173, 174].

Проведенные исследования структурно-фазовой стабильности твердого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-\delta}$ , полученного золь-гель методом, при допировании 10 – 30 ат.% La<sup>+3</sup> показали, что активность образцов, содержащих Ln (III) в количестве от 1 до 10 ат.% La, в реакции селективного окисления метана примерно одинакова, а при дальнейшем увеличении до 30 ат.% наблюдается снижение активности [175]. В образцах La<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,45</sub>Ce<sub>0,45</sub>O<sub>2-δ</sub> отмечено наличие двух фаз Zr<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Формирование последнего соединения обусловлено ограниченной растворимостью ионов лантана и циркония, а также вследствие высокой подвижности катиона Zr<sup>4+</sup>, что приводит к образованию концентрационных неоднородностей и появлению фазы La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, имеющей структуру пирохлора. Существование данных соединений установлено при исследовании поверхности катализатора, в ходе которых было установлено наличие частиц различного химического состава.

Привлекательным является допирование твердого раствора ионами висмута, имеющего переменную валентность  $Bi^+/Bi^{3+}/Bi^{5+}$ , что позволяет повысить каталитическую активность. Среди твердых растворов  $Gd_xBi_{0,2-x}Ce_{0,8}O_2$ , синтезированных методом соосаждения с использованием ацетилацетонатных комплексов исходных металлов, наиболее высокую активность в реакции окисления и ионную проводимость проявляет образец  $Gd_{0,05}Bi_{0,15}Ce_{0,8}O_2$  [176,177].

В работе [178] исследована многокомпонентная композиция  $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-Y-z}O_2$ , где x, y, z – 0 - 0,1, имеющая флюоритоподобную кристаллическую решетку. Результаты исследований, приведенные на рисунок 1.13, показали, что для образцов, содержащих 10 мол.% Gd, наблюдается более высокая каталитическая активность. М инимальная температура конверсии  $T_{50\%}$  в реакциях окисления CO и CO+CH<sub>4</sub> характерна образец Gd<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>. По-видимому, при данном соотношении допантов Gd<sup>3+</sup> и Ti<sup>4+</sup> создаются наилучшие условия для транспорта кислорода, что в свою очередь способствует повышению активности.

Таким образом, проведенных исследований на основании можно констатировать, что бикомпонентные материалы Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> обладают рядом преимуществ, в частности высокая OCS и термостойкость, по сравнению с чистым диоксидом церия. Перспективным с точки зрения дальнейшего увеличения OCS и повышения каталитической активности является допирования ионами редкоземельных элементов и висмута.

#### 1.2.3 Высокодисперсные каталитическая композиция MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>

Особый интерес представляет бинарная система MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, для которой характерна высокая каталитическая активность в различных процессах: окисление CO и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>[104], толуола и формалина [179-182], селективное окисление CO в токе



Температура, Т, °С

Рисунок 1.13 – Зависимость конверсии от температуры окисления СО и смеси СО+СН<sub>4</sub> на катализаторах: 0 – CeO<sub>2</sub>; 1- Gd<sub>0,05</sub>Ti<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>; 2-Gd<sub>0,05</sub>Ti<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>; 3- Gd<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>; 4 - - Gd<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> [177]

H<sub>2</sub> (PROX-процесс) [183], каталитическое восстановление NO аммиаком в низкотемпературных условиях [184], дожигание сажи [185-188] и др.

Рассматриваемые материалы благодаря высокой каталитической активности, термостойкости, устойчивостью к каталитическим ядам (хлор- и серосодержащим соединениям) являются альтернативой использования катализаторов, содержащих благородные металлы, что немало важно обладают значительно более низкой себестоимостью.

Высокая каталитическая активность MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> обусловлена образованием дефектной структуры, а именно флюоритоподобных твердых растворов Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, в процессе формирования которых происходит генерирование дефектов и анионных вакансий, способствующих повышению подвижности

кислорода в кристаллической решетке благодаря редокс-превращениям Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> и Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>, OSC и, как следствие, росту каталитической активности [189].

Синтез нанодисперсных твердых растворов  $Mn_xCe_{1-x}O_2$  сопряжен с трудностями, связанными с ограниченной растворимостью, поскольку согласно правилу благоприятных объемов Юма-Розери разница ионных радиусов Ce<sup>4+</sup> (0,88 Å по Белову и Бокию) и  $Mn^{3+}$  (0,70 Å) составляет более 15% [190].

Для синтеза церийсодержащих твердых растворов с флюоритоподобной кристаллической структурой применяются различные методы: соосаждение малорастворимых соединений марганца и церия с последующей термообработкой [179-189], темплатный синтез [191, 192], золь-гель технологии [193], метод Печини [194], высокотемпературное разложение солей [195, 196], цитратный метод [197, 198] и др.

Стехиометрический состав твердого раствора Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> во многом определяется выбранной стратегией синтеза. Так, материалы, содержащие марганец, могут быть получены методом соосаждения с последующим термолизом или темплатным синтезом [179-191]. Формирование Mn<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> на основе кристаллической решетки диоксида церия возможно также и при использовании золь-гель технологии [192] или метода Печини [193].

Сравнительный анализ методов синтеза твердых растворов Mn-Ce-O показал, что наиболее простым и менее трудоемким является соосаждение малорастворимых соединений марганца и церия с последующей термической обработкой.

Синтез твердого раствора  $Mn_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  с флюоритоподобной кристаллической структурой проводили путем соосаждения нитратов церия и марганца раствором гидроксида натрия при pH 10,5 [181, 182]. Удельная поверхность образцов составляет 141,1 м<sup>2</sup>/г, общая пористость 0,312 см<sup>3</sup>/г.

В работе [189] для синтеза твердых растворов  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> соосаждение проводили из водных растворов нитратов марганца (II) и церия (III). Формирование твердых растворов  $Mn_xCe_{1-x}O_2$  происходит при мольном содержании марганца 15 мол.%. Согласно данным РФА, при соотношении Mn:Ce = 1:1 наблюдается

присутствие наряду с диоксидом церия фазы  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что указывает на то, что не происходит полного замещения ионов церия в междоузлиях кристаллической решетки. Образование твердых растворов флюоритоподобной структуры при мольном содержании марганца 25 и 50 мол.% удалось достичь методом соосаждения из растворов нитратов церия и марганца (II) раствором гидроксида аммония при продолжительной температурной выдержке [199]. Как следует из приведенных исследований, одним из основополагающих факторов формирования твердого раствора является продолжительная температурная выдержка при температуре 500-650°C в течение 6-8 часов.

Представляет интерес метод в присутствии окислителей ( $H_2O_2$ , KMnO<sub>4</sub>) (redox-precipitation, modified coprecipitation) [181, 185, 200]. Твердые растворы, полученные этим способом, имеют развитую удельную поверхность и пористость и , как следствие, демонстрируют высокую каталитическую активность [181], обусловленной образованием на поверхности катализаторов Ce<sup>3+</sup> и наличия нескольких состояний Mn:Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> [200].

Авторами [201] разработан метод получения нанодисперсных твердых растворов  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> путем соосаждения пероксосоединений соответствующих металлов с последующим термическим разложением. Образующиеся при этом частицы имеют менее агломерированную структуру по сравнению с образцами, полученными соосаждением в водных растворах, обладают более высокой степенью кристалличности, что делает их более устойчивыми к спеканию. Также для повышения термостойкости предложено проводить промотирование ионами  $Y^{3+}$  и  $Zr^{4+}$ , что позволяет сохранить каталитическую активность в условиях эксплуатации при повышенных температурах [185, 201].

Однако исследования, проведенные авторами [146, 203, 204, 221, 222] подставили под сомнение факт существования твердых растворов MnO<sub>x</sub> – CeO<sub>2</sub>. Исследованиями EXAFS материалов, синтезированных золь-гель методом с использованием лимонной кислоты и подвергнутых термической обработке при температуре 800°C в течение 20 часов установлено присутствие только индивидуальных оксидов Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CeO<sub>2</sub> [203]. Рентгеноструктурные исследования

систем Mn<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> и Mn<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>0.75</sub>, синтезированных методом Печини [204], показали, что параметр решетки образцов (a = 5,407 Å) близок к таковому для чистого диоксида церия (a = 5,414 Å). Также методом кулонометрического титрования установлено существование отдельных фаз MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кузнецовой Т.Г. [146] также высказано предположение, что ионы, имеющие малый радиус, такие как Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>n+</sup>, не входят в структуру диоксида церия, при этом формирование происходит на доменных границах оксидных нанокластеров/нанофаз. Сопоставительные исследования влияния выбора метода синтеза на возможность формирования твердого раствора, проведенные Muragan В. и др. [205] показали, что при соосаждении и методом «сжигания растворов» происходит образование сложных оксидов на основе кристаллической решетки диоксида церия.

Необходимо также отметить, что немало важную роль в формировании твердых растворов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> играет температура и продолжительность прокаливания, в результате которой происходит термодиффузия ионов Mn<sup>+n</sup> в кристаллическую решетку диоксида церия. В работе Tang X., Li Y. [206] и др. показано, что прокаливание при высоких температурах приводит к образованию фазы MnO<sub>2</sub>, что приводит, по данным TПВ-H<sub>2</sub>, к ухудшению окислительно-восстановительных свойств поверхности

На основании результатов, проведенных DRIFTS-спектроскопии и данных метода ТПД О<sub>2</sub> предложен механизм каталитического окисления СО в присутствии  $Mn_{0,4}Ce_{0,6}O_2$  [192]. Первичной стадией является процесс адсорбции газообразного кислорода вакансией, присутствующей на границе раздела фаз между катионами  $Mn^{+n}$  и Ce<sup>+4</sup>, с образованием радикала O<sub>2</sub><sup>-</sup> (рисунок 1.14).



Рисунок 1.14– Механизм окисления СО на MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> [192]

В результате присоединения молекулы СО происходит формирование бидентатного карбоната, распадающегося с образованием СО<sub>2</sub>.

Для каталитических композиций  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> наблюдается зависимость между активностью и содержанием марганца в композиции (рисунок 1.18). Так, в процессах окисления CO и пропана для катализаторов, синтезированных темплатным методом, рекомендуемое содержание марганца составляло 40 мол.% [192]. По данным авторов [206] наиболее активной в реакции окисления NO является система, содержащая 30 мол.% марганца синтезированная методом гомогенного осаждения. Аналогичный результат был получен Jiang и др. [207] при исследовании процесса селективного восстановления оксидов азота аммиаком. В реакции озонирования пиридина [200] отмечена высокая активность материала с содержанием марганца 50 мол.%, полученного методом редокс-соосаждения.



Рисунок 1.15 –Зависимость конверсии СО от температуры на катализаторах MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> с различным соотношением компонентов Mn и Ce [192]

# 1.2.4 Флюоритоподобные твердые растворы Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Одной из перспективных допирующих добавок является диоксид олова, интерес к которому во многом обусловлен его уникальными физико-химическими свойствами [208, 209].

Диоксид олова относится к широкозонным проводникам n-типа. До температуры 500°С электропроводящие свойства во многом определяется состоянием его поверхности, для которой характерна высокая адсорбционная и реакционная способность, что обусловлено наличием свободных электронов в зоне проводимости полупроводника, вакансий, а также присутствием хемосорбированного кислорода. По данным [210-213], на поверхности SnO<sub>2</sub> при хемосорбции кислорода происходит образование анион-радикалов O<sup>2-</sup> или O<sup>-</sup>,

возникающих путем захвата электронов из зоны проводимости SnO<sub>2</sub>. Благодаря этому нанокристаллический диоксид олова SnO<sub>2</sub> широко применяется в качестве чувствительного слоя в интегральных датчиках газов CO, H<sub>2</sub>S, NO<sub>x</sub> экологического мониторинга окружающей среды [208, 214-218].

Диоксид олова может применяться в качестве носителя катализатора [219] или промотора [220] из-за его способности редокс-превращениям Sn<sup>2+</sup> ↔ Sn<sup>4+</sup> при относительно низкой температуре [221].

В работах [220, 222-228] представлены данные о проявлении каталитических свойств диоксида олова в реакциях окисления СО, метана, углеводородов. Катализаторы на основе оксида олова демонстрируют активность в реакции окисления СО [237-245], PROX-процессе [228, 230, 245]. В работе [223] исследована активность SnO<sub>2</sub>, твердых растворов SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> в реакции окисления метана в присутствии SO<sub>2</sub>. Для диоксида олова наблюдалась наиболее высокая активность, сопоставимая с активностью перовскитов [226]. Преимуществом является сероустойчивость диоксида олова, что особенно привлекательно для применения в процессах переработки природного газа, содержащим примеси серосодержащих меркаптанов.

Особое место занимают твердые растворы CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> на основе кубической кристаллической решетки диоксида церия. Для таких материалов характерно генерирование большого количества дефектов и анионных вакансий, повышенное значение OSC, что приводит к повышению каталитической активности [232].

Синтез твердых растворов CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> на основе кристаллической решетки диоксида церия проводится жидкофазными методами «мягкой» химии [233-236], золь-гель технологии [232] и др. Синтезированные материалы отличаются соотношением компонентов Sn:Ce, структурными и дисперсными характеристиками и, как следствие, каталитическими свойствами.

Для синтеза катализатора CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> методом соосаждения гидроксидов церия (III) и олова (IV) рекомендуется применение в качестве осадителя гидроксида аммония, что обусловлено высокой адсорбционной способностью образующегося осадка. В случае применения щелочей протекает сорбция ионов K<sup>+</sup>

и Na<sup>+</sup>, присутствие которых повышает спекаемость осадка и, как следствие, происходит деградация удельной поверхности и снижение каталитической активности [229, 236].

Авторами [222] проведено исследование бинарных систем SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, полученных методом соосаждения растворов Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и SnCl<sub>4</sub> гидроксидом аммония при pH 9 с их последующим термолизом. Показано, что формирование флюоритоподобного твердого раствора возможно при содержании SnO<sub>2</sub> не более 10 мол.% (рисунок 1.16). При дальнейшем повышении содержания SnO<sub>2</sub> происходит формирование двух фаз: твердого раствора на основе кристаллической решетки CeO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub>. Исследования буферной емкости (OSC) образцов показали, что для твердых растворов Sn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.95</sub>O<sub>2</sub>, Sn<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.85</sub>O<sub>2</sub> и Sn<sub>0.10</sub>Ce<sub>0.90</sub>O<sub>2</sub> характерно высокое значение OSC (рисунок 1.17). Наиболее высокой каталитической активностью обладает твердый раствор Sn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.95</sub>O<sub>2</sub> (рисунок 1.18). При этом для образца с содержанием олова 20 мол. % наблюдается более высокая каталитическая активность по сравнению с Sn<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.85</sub>O<sub>2</sub> и Sn<sub>0.10</sub>Ce<sub>0.90</sub>O<sub>2</sub>, что обусловлено по мнению авторов [237] сегрегацией высокодисперсного олова на поверхности частиц материала.

Аналогичный эффект повышения каталитической активности при наличии высокодисперсного олова отмечен авторами [238]. Бинарная композиция SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> с частицами цветкоподобной формы была получена темплатным синтезом в присутствии глюкозы и акриламида. Несмотря на столь длительную температурную обработку, так и не произошло инкорпорирования ионов Sn<sup>4+</sup> в кристаллическую решетку CeO<sub>2</sub> и образования целевого продукта - твердого раствора Sn<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>.



Рисунок 1.16 – Рентгенограммы бикомпонентных систем SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> [222]



Рисунок 1.17– Динамическая емкость образцов SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> при 250, 350 и 500°С. Условия: 5% СО/Не, 30 сек - Не, 120 сек – 5%O<sub>2</sub>/Не, 60 сек – Не, скорость потока газовых смесей составляла 100 мл/мин [221]

56



Рисунок 1.18 – Зависимость конверсии СО от температуры в присутствии твердых растворов  $Sn_xCe_{1-x}O_2$ , где  $x \le 0,2$  [222]

В работе [239] проведен сопоставительный анализ каталитических свойств  $CeO_2$ ,  $Sn_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ ,  $Sn_{0.8}Ce_{0.2}O_2$  и  $SnO_2$ , полученных осаждением из растворов  $Ce(NO_3)_3$  и SnCl<sub>4</sub> гидроксидом аммония. Как показали исследования, проведенные методом ТПВ-H<sub>2</sub>, поверхность твердого раствора Sn<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> по сравнению с другими образцами (рисунок 1.19) восстанавливается в области более низких температур, что указывает на высокую мобильность кислорода, и является причиной более высокой каталитической активности. Согласно данным РФЭС, для  $Sn_{0.2}Ce_{0.8}O_2$  и  $Sn_{0.8}Ce_{0.2}O_2$  характерно наличие большего количества ионов  $Ce^{3+}$ ,  $\mathrm{Sn}^{2+}$ , образующихся в результате формирования твердого раствора, и слабосвязанных форм кислорода, во многом определяющих каталитическую активность в реакции окисления СО (рисунок 1.20). Наиболее активными является образец Sn<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, в котором [Ce<sup>3+</sup>]/[Ce] составляет 35%, [Sn<sup>4+</sup>]/[Sn] - 88 % и

соотношение решеточного кислорода O<sub>I</sub> к поверхностным слабосвязанным формам O<sub>II</sub> - 2,9. В то время как для Sn<sub>0.8</sub>Ce<sub>02</sub>O<sub>2</sub> наблюдаются более низкое содержание ионов Ce<sup>3+</sup> ([Ce<sup>3+</sup>]/[Ce] = 13 %) и Sn<sup>4+</sup> ([Sn<sup>4+</sup>]/[Sn] = 62 %), но более высокое содержание слабосвязанных форм кислорода ([O<sub>I</sub>]/[O<sub>II</sub>] = 2,2). По-видимому, именно высокое содержание ионов Ce<sup>3+</sup> на поверхности катализатора Sn<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> является причиной проявления высокой каталитической активности. Образец Pd/Sn<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> более активен в низкотемпературной области (до 150°C), что также связано с более высоким содержанием слабосвязанных поверхностных форм кислорода.

Авторами [230, 234] установлено, что формирование твердого раствора на основе решетки диоксида церия наблюдается при содержании Sn не более 20 мол.%, а образцы  $Sn_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  и  $Sn_{0,1}Ce_{0,9}O_2$  обладают удельной поверхностью 71,9 и 83,7 м<sup>2</sup>/г соответственно. Согласно данным ПЭМ, образуются сферические частицы размером 15-20 нм. Как показали данные ТПВ H<sub>2</sub>, кислород, входящий в кристаллическую решетку твердых растворов, обладает большей мобильностью по сравнению с другими образцами, на что указывает наличие пиков при низких температурах.

Преимущество использования таких материалов в качестве носителей продемонстрировано для катализаторов селективного окисления CO 7% Cu/Sn<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> и 7% Cu/Sn<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>. Данные катализаторы обладают наиболее высокой каталитической активностью. Катализаторы Pd/Sn<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> и Pd<sub>x</sub>Sn<sub>0.5</sub>.  $_{0.5x}$ Ce<sub>0.5-0.5x</sub>O<sub>2</sub> были синтезированы путем термического разложения смеси солей металлов и глицина [239]. Синтезированный твердый раствор Sn<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> имел параметр решетки *а* 5,290 -5,320 Å, размер частиц 9-11 нм, удельную поверхность 31-37 м<sup>2</sup>/г.



Рисунок 1.19 – ТПВ-H<sub>2</sub> профиль образцов [238]: 1 –CeO<sub>2</sub>, 2 – Sn<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>, 3 – Sn<sub>0,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, 4 - SnO<sub>2</sub>, 5 – Pd/CeO<sub>2</sub>, 6 – Pd/Sn<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>, 7 – Pd/Sn<sub>0,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, 8 – Pd/SnO<sub>2</sub>



Рисунок 1.20 – Зависимость конверсии СО от температуры для каталитических композиций [238]: 1 - Sn<sub>0,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, 2 – Sn<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>, 3 –CeO<sub>2</sub>, 4 - SnO<sub>2</sub>, 5 – Pd/Sn<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>, 6 - Pd/Sn<sub>0,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, 7- Pd/CeO<sub>2</sub>, 8- Pd/SnO<sub>2</sub>

Sn-Ce-O Для каталитически активных материалов путем синтеза термического разложения соединений олова и церия применяют предварительную «мокрую гомогенизацию» [240]. Исходные прекурсоры  $SnC_2O_4$  и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, смешанные в мольном соотношении Sn:Ce = 0,25 - 1, подвергают «мокрой гомогенизации» в течение 30 мин (в этаноле) в агатовой ступке и затем прокаливают. Удельная поверхность синтезированных образцов составляет 40-58 м<sup>2</sup>/г. Недостатком метода является аморфное состояние синтезированного материала, что приводит к низкой термической устойчивости катализатора, деградации удельной поверхности и, как следствие, снижению каталитической активности, что в значительной мере ограничивает область его применения.

Для синтеза твердых растворов SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, содержание SnO<sub>2</sub> в которых составляло 10 мол.%, применяют золь-гель метод [241].

Твердые растворы  $Sn_xCe_{1-x}O_2$  используются в качестве носителей. Авторами [237] исследована активность синтезированного цитратным методом образца CuO/Ce<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, в котором содержание меди составляло 7 мас.%, в реакции низкотемпературного окисления CO. В данном случае наиболее активными свойствами обладает CuO/Sn<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>. В процессе селективного окисления CO в потоке H<sub>2</sub> наиболее активными являются композиции CuO/Sn<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub> и CuO/Sn<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> с содержанием меди 7 мас.%, что обусловлено высокими значениями хемосорбированного CO. Также авторами предложен редокс-механизм окисления с участием решеточного кислорода.

Исследования авторов [242] показали, что применение твердого раствора Sn<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, синтезированного методом термического разложения глицина, в качестве носителя активного компонента – палладия, импрегнированного путем пропитки из раствора нитрата палладия (II) в ацетоне, является более целесообразным, чем введение на стадии синтеза носителя. Также отмечено, что для фазы Sn<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> менее выражена способность к объемному растворению палладия в кристаллической решетке по сравнению с чистым диоксидом церия.

# 1.3 Каталитические композиции M/CeO<sub>2</sub>, где M – Au, Ag, Pt, Pd, Ru. Эффект сильного взаимодействия металл-носитель

Низкотемпературную активность в реакции окисления СО проявляют преимущественно металлы групп VIII В и I В – Pt, Pd, Rh, Ru, Au, Ag, Cu, нанесенные или на оксиды – CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>x</sub>, SnO<sub>2</sub>, и др. [20, 242-248], или на сложнооксидные композиции [20, 250-254]. Рассматриваемые каталитические каталитическую активность в системы проявляют достаточно широком диапазоне. Так, реакция окисления СО в присутствии температурном катализаторов Au/TiO<sub>2</sub> протекает при температурах -  $80^{\circ}$ C [255-257]. К сожалению, данные материалы являются нестабильными и дезактивируются даже при температурах 200-300°С.

Важной предпосылкой для проявления низкотемпературной активности является использование носителей, имеющих переменную степень окисления катионов и нестехиометрическое содержание кислорода, например, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>x</sub>,и др., что способствует появлению центров активации кислорода.

#### Золотосодержащие каталитические композиции

Феноменальная каталитическая активность золотых частиц размером менее 5 нм была открыта Haruta и др. [256]. Каталитические свойства наночастиц золота в реакции окисления СО наблюдаются в области низких температур [255-257]. Наблюдаемое явление обусловлено образованием катионных форм интерфейсного взаимодействия Au<sup>+</sup> и Au<sup>3+</sup>, на которых протекает процесс активации кислорода. Данные формы являются неустойчивыми и быстро дезактивируются под воздействием реакционной среды [258-261], в присутствии остаточных количеств хлора и натрия [259]. Авторами [263, 264] установлено, что при нагреве 300°C происходит катализатора до температур выше снижение низкотемпературной активности. Большая роль в образовании ионных форм золота принадлежит химической природе носителя. Применение в качестве носителей оксидов металлов с выраженной кислородной нестехиометрией способствует стабилизации ионных состояний золота, что позволяет сохранить каталитическую

активность [265-270]. Наиболее эффективны каталитические композиции Au/CeO<sub>2</sub> в реакции низкотемпературного окисления CO [268, 271-277], бензола [276], реакции NO + CO + H<sub>2</sub> [278], конверсии CO водяным паром [279, 280], низкотемпературного окисления формальдегида [281] и др.

Перспективно применение в качестве носителей наночастиц золота церийсодержащих твердых растворов, имеющих кристаллическую решетку диоксида церия. Данные каталитические композиции продемонстрировали активность в самых разнообразных процессах. Так, диоксид церия, допированный ионами Fe<sup>+3</sup>, La<sup>+3</sup> и Zr<sup>+4</sup>, применялся в качестве носителя наночастиц золота в реакции окисления CO [282]. Твердые растворы  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  использовали для создания катализаторов окисления CO [282, 283], риформинга метанола [284], конверсии CO водяным паром [285, 286]. Композиции Au/CeO<sub>2</sub> [266], Au/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> [286] и Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [287] протестированы в PROX-процессе. Следует отметить, что рассмотренный перечень работ является далеко неполным.

При исследовании кинетики реакции низкотемпературного окисления СО на нанесенном золотосодержащем катализаторе предложена кинетическая модель процесса [288], суть которой заключается в следующем: верхний слой частиц золота находится в электронном состоянии Au°, а нижние слои образуют катионные формы интерфейсного взаимодействия – Au<sup>+</sup> и Au<sup>3+</sup> (рисунок 1.21).

Адсорбция молекул СО протекает на атомах Au°, на окисленных ионах Au<sup>3+</sup> происходит активация кислорода с участием гидроксильных групп носителя. Именно это обстоятельство обуславливает проявление низкотемпературной активности наночастиц золота, для поддержания которой необходимо соблюдение следующих условий протекания процесса: низкие температуры прокаливания носителя и термической обработки после нанесения, что позволяет сохранить необходимое количество ОН-групп на поверхности катализатора и наноразмерное состояние частиц золота [263].



Рисунок 1.21 – Формирование катионных форм интерфейсного взаимодействия катализатора Au/CeO<sub>2</sub> [287]

Данное обстоятельство накладывает ограничение на режим эксплуатации катализатора, т.к. использование газовых смесей, не содержащих пары воды, приводит к обеднению поверхности ОН-группами и, как следствие, потере каталитической активности. Также повышение температуры процесса сопровождается уменьшением количества ОН-групп и снижению активности [257].

В каталитических системах Au/CeO<sub>2</sub> наблюдается эффект взаимодействия металл-носитель, который является результатом электронного и химического взаимодействия, протекающего между частицами нанесенного металла и носителя. В результате этого наблюдается образование поверхностного твердого раствора Au<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> [276].

Теоретические расчеты, проведенные в работе [289], показали, что дезактивация катализаторов обусловлена миграцией восстановленных атомов золота в кислородную вакансию носителя. Повышение стабильности золотых катализаторов можно достичь путем увеличения количества граней (100) и (110) диоксида церия, которые содержат большее количество кислородных вакансий [246].

Исходя из вышесказанного, следует, что золотосодержащие каталитические композиции, наряду с феноменальной каталитической активностью в самых разнообразных процессах, имеют существенные недостатки – термическая нестабильность, чувствительность к составу реакционной смеси [261].

# Серебросодержащие композиции

Каталитическая система Ag/CeO<sub>2</sub> демонстрирует высокую каталитическую активность в реакции низкотемпературной конверсии СО [290-292], окисления пропана [292], этанола [293], дожига сажи [292-296] и др.

Для серебросодержащих катализаторов характерно наличие низкотемпературной активности в реакции окисления СО благодаря присутствию катионных форм Ag<sup>+</sup> [291]. К сожалению, для данных композиций по аналогии с золотосодержащими катализаторами характерна термическая нестабильность при температурах выше 200°С, что, вероятно, связано с уменьшением количества катионных форм, определяющих каталитическую активность.

Эффект взаимодействия металл-носитель можно использовать как способ управления каталитической активностью [293, 296]. Грабченко М.В., Мамонтовым Г.В. и др. [293] проведены исследования влияния эффекта взаимодействия металлноситель на каталитическую активность в реакции окисления этилового спирта. Проведенный сравнительный анализ каталитической активности образцов  $Ag/CeO_2$ , полученного методом импрегнирования, синтезированного И соосаждением, включающего окислительно-восстановительную реакцию между нитратом серебра и гидроксидом церия (III), показал преимущество последней технологии. Авторы [293] объясняют наблюдаемую высокую каталитическую активность протекающим взаимодействием металл-носитель на межфазной границе Ag-CeO<sub>2</sub>.

В работе Кибис Л.С. [297] с помощью методов РФЭС и Оже-спектроскопии установлено, что при нанесении наночастиц серебра на поверхность диоксида церия происходит формирование соединений  $Ag_xCe_{1-x}O_2$ . При увеличении количества серебра происходит формирование оксидов  $Ag_2O$ , AgO и  $Ag_3O_4$ , что сопровождается снижением каталитической активности.

#### Платиносодержащие катализаторы

Для платиновых катализаторов характерно проявление слабовыраженной низкотемпературной активности в реакции окисления СО, несмотря на присутствие катионных форм  $Pt^0$ ,  $Pt^{2+}$  и  $Pt^{4+}$ , возникновение которых обусловлено проявлением взаимодействия металл-носитель [20, 247, 298]. Детальные исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), XANES и EXAFS представлены в [299-304]. Согласно результатам теоретических расчетов, приведенным в [305], адсорбция кластеров Pt и оксидных форм платины протекает со значительным экзотермическим эффектом, взаимодействие с поверхностью диоксида церия усиливается в следствие содержания большого количества анионных вакансий.

Авторами Bera P. и др. [302] высказано предположение о формировании твердых растворов замещения  $Pt_xCe_{1-x}O_2$ . Исследования, проведенные Nagai Y., Hirabayashi T. и др. [303], указывают на наличие связей Pt-O и Pt-O-Ce образование поверхностных наноструктур.

Взаимодействие металл-носитель для катализаторов  $Pt/CeO_2$  позволяет предотвратить агломерацию нанесенного компонента при его термическом старении [304, 305]. На рисунке 1.22 представлены результаты исследования изменения дисперсности платины в катализаторах Pt/x- $Al_2O_3$ ,  $Pt/ZrO_2$  и  $Pt/CeO_2$  при увеличении продолжительности температурной выдержки от 0 до 5 часов при температуре 800°C [305]. Сравнительный анализ ПЭМ-снимков позволяет сделать вывод, что применение в качестве носителя – диоксида церия позволяют сохранить высокую дисперсность платины. По-видимому, в окислительной среде частицы платины декорированы носителем за счет образования поверхностных фаз, что способствует сохранению дисперсности и препятствует миграции атомов платины по поверхности, приводящей к последующему укрупнению частиц. В то время как, восстановительная среда приводит к редиспергированию и формированию частиц металлической платины размером 1 нм (рисунок 1.23) [304]. Nagai Y., Dohmae K. и др. [306] исследовали влияние окислительно-восстановительных циклов при температуре 800°С на дисперсность нанесенного компонента в катализаторах Pt/CeO<sub>2</sub>. Результаты эксперимента показали, что дисперсность платины сохраняется не только при ее содержании 0,5 мас. %, но и для более высоких концентраций 1 мас.% и 2 мас.%.

В работе Hosokawa S. и др. [301] с привлечением XANES- и EXAFS-спектроскопии установлено, что на характер взаимодействия частиц платины с поверхностью диоксида церия оказывает влияние температура прокаливания. Исходя из анализа Pt L<sub>III</sub>-край XANES-спектра и Фурьетрансформатов образцов, высушенных при температуре 90°С, прокаленных при 500°С, 800°С и 1100°С, с реперами – платиновой фольгой и PtO<sub>2</sub>, можно сделать вывод, что структуры взаимодействия металл-носитель сохраняются при температурах менее 500°С (рисунок 1.24). Проведение термической обработки катализатора при температуре 1100°С приводит к образованию металлической фазы. В работе Славинской Е.М. и др. [307] проведены сопоставительные исследования окисленной и восстановленной форм катализатора 2 мас.% Pt/CeO<sub>2</sub>, для синтеза которых в качестве прекурсора платины использовали комплексную соль [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>

В окисленной форме платина присутствует в виде агрегатов  $PtO_x$  размером 100 - 200 нм, состоящих из одиночных частиц размером 10-30 нм. С помощью метода электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) установлено присутствие двух фаз - PtO и  $PtO_2$ . Для образца  $Pt/CeO_2$ , подвернутого восстановлением гидразином, платина присутствует в виде крупных частиц размером 50-200 нм. Согласно данным  $P\PhiA$ , платина практически полностью находится в металлическом состоянии. Синтезированный образец не обладает низкотемпературной активностью в реакции окисления СО. В окисленном состоянии образец  $Pt/CeO_2$  характеризуется более низкой каталитической активностью по сравнению с восстановленной формой. Авторы полагают, что платина не образует поверхностных активных фаз, при этом образуются только оксиды платины и металлические частицы, не способные к окислению CO при низких температурах.



Рисунок 1.22 – Динамика изменения дисперсности нанесенных частиц Рt для носителя: А – γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Б – ZrO<sub>2</sub>, В – CeO<sub>2</sub> [305]



Рисунок 1.23 – а - ПЭМ-снимок Pt/CeO<sub>2</sub>, б – процесс редиспергирования платины после восстановления [305]



Рисунок 1.24 – Спектры XANES (а) и EXAFS (б) для образцов [300]: 1 – Pt, 2 – PtO<sub>2</sub>, 3 - 90°C, 4 - 500°C, 5 - 800°C и 6 - 1100°C

Sharma S., Hegde M.S. [308] исследовали окислительно-восстановительные свойства катионных форм платины:  $Pt^0$ ,  $Pt^{2+}$  и  $Pt^{4+}$  на поверхности диоксида церия. Показано наличие сопряженного процесса:  $Pt^{2+}/Pt^{4+}$  -  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ , при этом роль  $Pt^0$  остается неясной. Вероятно, это обусловлено высокой стабильностью состояний  $Pt^{2+}$  и  $Pt^{4+}$ , препятствующей переходам  $Pt^0/Pt^{2+}$  -  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ .

Применение в качестве носителей композиций Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> приводит к увеличению активности, но и также, как и в случае диоксида церия проявления низкотемпературной активности не наблюдается [308, 309]. Возможной причиной этого, по мнению авторов [308], является более высокая дисперсность частиц платины на поверхности.

### Палладий-церийсодержащие катализаторы

Частицы палладия, импрегнированные на нестехиометрические оксиды такие, как CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> [310-312], Zr, Pr, Y [310- 312], MnO<sub>2</sub> [313], смешанные оксидные композиции MCeO<sub>x</sub>, где M – Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn [252, 314, 315] и др., проявляют высокую каталитическую активность.

Квантово-химическое моделирование интерфейса Pd/CeO<sub>2</sub>, представленное в работе [316], проводили, исходя из возможных вариантов взаимодействия с поверхностью: адсорбция атомов палладия на поверхности, адсорбция кластеров, образование твердых растворов замещения, адсорбция оксидов палладия, внедрение палладия в частично восстановленную поверхность. Результаты проведенных расчетов показали, что процесс адсорбции кластеров как металлического палладия, так и его оксидных форм протекает с образованием поверхностных твердых растворов Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. При этом ион палладия, входящий в состав данной структуры, может присутствовать как в форме Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>2+</sup> и Pd<sup>4+</sup>. В работах [298, 317-320] высказано предположение об образовании твердых растворов замещения Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Исследования, проведенные авторами [300, 314, 318], подтвердили лишь образование связей Ce-O-Pd. Hosokawa S. и др. [301] с помощью XANES- и EXAFS-спектроскопии показали, что эффект взаимодействия металл-носитель наблюдается и после продолжительной температурной выдержки 800°C. температуре Методом ПЭМ BP установлено образование при

поверхностных упорядоченных суперструктур, содержащих Pd<sup>2+</sup> на грани (110) диоксида церия [317]. В работах [321, 322] методами ТПВ-H<sub>2</sub> и РФЭС установлено образование PdO.

Наиболее детальное исследование поверхностных структур с привлечением методов ПЭМ ВР, РФЭС и XAFS-спектрометрии проведено Гуляевым Р.В. [20], который высказал предположение 0 наличии различных форм палладийсодержащих соединений, не идентифицируемых при проведении ПЭМ. фаза представляет собой кластеры палладия размераом ≈1 нм, Первая стабилизированные на <111> микрогранях диоксида церия посредством эпитаксиальной связи Pd-CeO<sub>2</sub>, так называемая палладийвосстановленная форма (ПВФВ). взаимодействия Вторая фаза \_ палладий-окисленная форма взаимодействия (ПОФВ) состоит из двух форм: плоскоквадратные структуры [PdO<sub>4</sub>], локализованные на дефектах носителя (ПОФВ-I) и поверностных твердых растворов  $Pd_xCe_{1-x}O_2$  (ПОФВ-II).

Изучение свойств окислительно-восстановительных поверхности катализаторов Pd/CeO<sub>2</sub> показало наличие обратимого перехода ПОФВ – ПВФВ, протекающего за счет восстановления при воздействии СО ионов Pd<sup>2+</sup> из структуры ПОФВ с последующим объединением в кластеры ПВФВ, а также их обратное растворение с образованием ПОФВ при окислении в среде кислорода [20]. Особая роль в термической стабилизации кластеров принадлежит эпитаксиальному контакту между кластерами ΠΒΦΒ И поверхностью диоксида церия. Восстановление катализатора в атмосфере СО сопровождается разрушением эпитаксии и агрегацией палладия в трехмерные наночастицы, которые в окислительной атмосфере окисляются до PdO и в последующем переходят в ПОФВ [20].

Установлено влияние температуры прокаливания диоксида церия на образование ПВФВ и ПОФВ [20]. При прокаливании носителя при температуре 600°С происходит отжиг дефектов и увеличение содержания упорядоченных <111> микрофасеток, что сопровождается увеличением содержания кластеров ПВФВ и происходит увеличение активности. Дальнейшее повышение температуры

прокаливания до 800°С приводит к дезактивации поверхности, при этом происходит ослабление эффекта взаимодействия металл-носитель [20]. Также показано преимущество использования в качестве носителей твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  вследствие увеличения количества упорядоченных <111> микрофасеток носителя и эпитаксиально связанных металлических кластеров палладия (111) Pd/ (111) CeO<sub>2</sub>, что позволяет увеличить низкотемпературную активность в реакции окисления СО на 50-100°С [20]. В области низких температур 50-100°С «зажигание» катализатора происходит на кластерах палладия, располагающихся на дефектах диоксида церия, а также с участием ПОФВ-I [20]. В области более высоких температур реакция может протекать как по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, так и Марса-Ван-Кревелена [20].

Luo M. и др. [20, 322] исследовали зависимость каталитической активности Pd/CeO<sub>2</sub> от количества нанесенного компонента. Рост активности наблюдался с увеличением содержания палладия от 0,25 до 2 мас.%, при этом происходило снижение температуры 50%-ного окисления от 180 до 40°C. При содержании палладия 5 мас.% увеличение активности не происходило.

Большое внимание уделяется каталитическим композициям на основе диоксида церия и твердого раствора Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, т.к. данные материалы характеризуются высокой стабилизацией нанесенного компонента и стабильностью носителя. Исследованию свойств этих систем посвящено значительное количество работ [298, 312, 317-326].

В работе [118] показано, что при использовании в качестве носителей твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  увеличение активности происходит при содержании циркония не более 30 мол.%, при дальнейшем увеличении наблюдается снижение активности.

## Рутений-церийсодержащие катализаторы

Каталитические композиции Ru/CeO<sub>2</sub>, в отличие от палладиевых и платиновых систем, на сегодняшний день являются относительно малоисследованными. Исходя из химической аналогии с рассмотренными платиноидами, можно предположить наличие взаимодействия металл-носитель.

Так, Shaoxia Y. и др. [327] наблюдал отсутствие рефлексов Ru<sup>0</sup> и RuO<sub>2</sub> при исследовании фазового состава образца 2% Ru/CeO<sub>2</sub>, приготовленного путем импрегнирования рутения с последующей пропиткой при температуре 300°С. Исследования, проведенные в работах [301, 328-331], методом EXAFS-спектроскопии показали наличие связей Ru-O-Ce. Поверхностные структуры проявляют устойчивость до температур 300°С, при дальнейшем повышении температуры до 500°С подвергаются частичному разложению и при температуре 800°С исчезают [301].

Квантово-химические расчеты, проведенные авторами [331], показали, что инкорпорирование рутения в кристаллическую решетку диоксида церия приводит к формированию поверхностного твердого раствора Ru<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, что приводит к образованию анионных вакансий и, как следствие, увеличение мобильности кислорода.

Zheng Wang и др. [332] исследовали активность в реакции окисления пропана катализаторов Ru/CeO<sub>2</sub> с различной морфологией частиц носителя: стержни (R), кубики (C) и октаэдры (O), для которых характерны активные поверхностные грани (110), (100) и (111) соответственно (рисунок 1.25). Установлено, что морфология частиц CeO<sub>2</sub> существенно не влияет на химические состояния видов рутения, но контролирует взаимодействие между рутением и CeO<sub>2</sub>, что способствует перестройке кислородной вакансии на поверхности CeO<sub>2</sub> вокруг интерфейса Ru-CeO<sub>2</sub>. Катализатор Ru/CeO<sub>2</sub>-R содержит больше кислородных вакансий на поверхности CeO<sub>2</sub>, что приводит к высокой способности адсорбировать и активировать кислород и пропан, в результате проявляется более высокая каталитическая активность и стабильность реакции при конверсии пропана по сравнению с Ru/CeO<sub>2</sub> - C и Ru/CeO<sub>2</sub> - O (рисунок 1.25).


Температура, Т, °С

Рисунок 1.25 – Зависимость конверсии пропана от температуры для образцов с различной морфологией [332]: R – стержни, C – кубики, O – октаэдры

Миdiyanselage К. и др. [333] наблюдали образование частиц рутения размером 1,5 нм на поверхности диоксида церия, которые формируется при импрегнировании рутения из раствора хлорида рутения (III). Оригинальным методом синтеза катализаторов Ru/CeO<sub>2</sub>, в котором диоксид церия представляет собой нановолокна диаметром 100 нм, является электроспининнг, рассмотренный Liu Z. [334]. Образцы обладают высокой каталитической активностью и термической стабильностью. Также авторы отмечают наличие синергетического эффекта, который обусловлен наличием сильного взаимодействия металлноситель.

Таким образом, для всех рассмотренных металлов, используемых в качестве активных компонентов для церийсодержащих носителей, характерно наличие взаимодействия металл-носитель, которое приводит к образованию каталитически

активных форм. Особую роль в этом принадлежит химической природе прекурсоров металлов, что приводит к существенным различиям формирующихся частиц. Рекомендуется использовать такие предшественники, как H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> [335]. Как правило, для нанесения на оксидные носители применяются хлоридные предшественники, поскольку в случае использования нитратных солей частицы имеют больший размер, что приводит к снижению каталитической активности [335]. Однако в случае применения в качестве носителя диоксида церия происходит дезактивация поверхности за счет образования прочных соединений оксихлорида церия CeOCl, препятствующих стабилизации металлов, что приводит к резкому снижению каталитической активности [326]. Одними из наиболее интересных предшественников являются изоструктурные комплексные соли Pt (II) и Pd (II) – нитраты тетрааминных комплексов [M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, где M – Pt, Pd. Преимуществом данных соединений является хорошая растворимость в воде. При проведении совместной пропитки из солей платины и палладия происходит образование частиц биметаллического сплава Pt-Рd высокой дисперсности [307]. Гораздо реже используются металлорганические комплексы платиноидов (ацетилацетонатные, алкильные, ацетатные, объемной мезитиленовые), которые адсорбционной за счет площадки препятствуют агломерации частиц, что позволяет увеличить дисперсность частиц [335-337]. Наибольшее распространение среди них получили ацетилацетонатные комлексы, активно взаимодействующие с поверхностными гидроксильными группами. Частицы активной фазы формируют путем термической обработки в окислительной среде с последующим восстановлением при температуре 200-500°С [334]. Существенными недостатками являются высокая стоимость И необходимость использования органических растворителей.

Восстановительная обработка катализаторов, содержащих частицы активной фазы в окисленной форме, может проводится в восстановительных газовых средах, как правило, при температурах выше 250°С. Иногда в качестве восстановителя применяют гидрат гидразина  $N_2H_4$ · $H_2O$ , который используют для получения монометаллических и бинарных систем [307, 338-340]. Преимуществом данного

способа является проведение реакции при комнатной температуре, что в отличие от газофазного восстановления позволяет снизить интенсивность поверхностных диффузионных процессов, приводящих к укрупнению частиц [307].

# 1.4 Синтез, структурные особенности и каталитические свойства нанодисперсных биметаллических сплавов Pd-Ag

Одним из путей создания высокоэффективных катализаторов является применение би- и полиметаллических композиций, использование которых позволяет повысить активность и селективность за счет образования активной (рабочей) фазы - сплавов [340-342].

Металлические наносплавы можно разделить на следующие группы [343, 344]:

• твердые растворы;

•интерметаллиды;

• би- и полифазные сплавы;

• поверхностные растворы, формирующиеся вследствие ограниченной растворимости металлов.

Для получения биметаллических сплавов могут быть использованы следующие методы [342, 344]:

• химическое восстановление (совместное восстановление, восстановление биметаллических комплексов и последовательное восстановление);

• термолиз прекурсоров;

• электрохимический синтез;

• разложение под действием облучения;

• ультразвуковой синтез.

Несмотря на разнообразие предлагаемых технологий синтеза биметаллических частиц, для синтеза катализаторов могут быть использованы методы, отвечающие следующим требованиям [360]:

• Доступность активных центров катализаторов.

• Исключение возможности отравления катализатора стабилизирующим лигандом, применяемым с целью предотвращения агрегации.

• Стабильность катализаторов в реакционных условиях.

В зависимости от термодинамических свойств, формирующихся в процессе синтеза полиметаллических наночастиц можно выделить следующие варианты распределения компонентов [346]:

• структура типа «core-shell»;

 расслоившиеся наносплавы, в которых разделение металлических компонентов происходит посредством псевдоплоской поверхности (подобное распределение встречается крайне редко);

• гомогенные наносплавы с упорядоченным или разупорядоченным распределением компонентов;

• наносплавы, в структуре которых присутствует концентрические оболочки второго металла вокруг ядра, так называемая «луковица».

Создание наноразмерных биметаллических частиц требует привлечения различных физико-химических методов, способных обеспечить идентификацию и характеризацию активных центров на атомарном уровне. К числу таких методов можно отнести: ПЭМ ВР, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), РФА, РФЭС, EXAFS-спектроскопию, XANES-спектроскопию, энергодисперсионный анализ (ЭДА) и др.

Биметаллические сплавы на основе палладия наиболее широко применяются в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен [342, 346-348]. При модифицировании вторым металлическим компонентом происходит образование различных биметаллических фаз, что сопровождается уменьшением количества многоатомных «ансамблей», протекают значительные изменения геометрии и электронного строения приповерхностого слоя, в том числе и сегрегация модификатора на поверхности образующихся частиц [350, 360]. Так, согласно исследованиям сканирующей туннельной микроскопии на поверхности (111) монокристалла Pd<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub> присутствует только 5% атомов палладия [343, 351]. Склонность серебра к сегрегации в частицах Pd<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub> подтверждена квантовохимическими расчетами на основе теории функционала плотности [352-354]. На состояние поверхностной сегрегации большое влияние оказывает химическая природа адсорбата. Так, при высоких давлениях водорода на мембранных катализаторах, содержащих частицы Pd<sub>0,75</sub>Ag<sub>0,25</sub>, наблюдалась обратная сегрегация атомов серебра с поверхности в объем [355], что, вероятно, связано с большей прочностью связи Pd-H по сравнению с таковой для Ag-H. Наблюдаемая ресегрегация приводит к тому, что атомарный водород вступает в реакцию с активными центрами, состоящими из атомов водорода, не взаимодействуя при том с активными центрами на основе серебра.

Перспективным направлением исследований является синтез «single-atom alloy catalysts», моноцентровых сплавных катализаторов, т.е. которые представляют собой атомы активного компонента, изолированные друг от друга атомами-модификаторами, ЧТО позволяет существенно повысить степень однородности активных центров и увеличить каталитическую активность. Авторами [356] исследована активность single-atom alloy Pd-Ag-катализаторов в реакции гидрирования ацетилена в потоке этилена. Нанесение активных компонентов проводили путем пропитки индивидуальных солей с последующим термолизом. Показано, что формирование высокоактивных центров происходит только в присутствии большого избытка модификатора – серебра.

В работе Бондарчука И.С., Мамонтовой Г.В. [357] предложен метод синтеза, разделяющий активные центры палладия и серебра, а также исключающий «core-shell» формирование структур типа И биметаллических сплавов. Аналогичный подход применяется для формирования структур гантелеобразной («dumbbell nanoparticles»), собой формы представляющие «сросшиеся» наночастицы разных фаз: Pt, Au и Ag с магнетитом и проявляющие активность в реакции окисления СО [358]. Нанесение активных компонентов проводили путем последовательного нанесения слоя палладия из предшественника H<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] с последующим термолизом при температуре 500°С в течение 5 часов в атмосфере воздуха и последующего импрегнирования серебра из раствора AgNO<sub>3</sub> с термическом разложением также при температуре 500°C в течение 5 часов.

77

Проведенные исследования показали, что синтезированный образец PdAg/SiO<sub>2</sub> проявляет высокую активность в реакции конверсии CO по сравнению с катализатором Pd/SiO<sub>2</sub>. По-видимому, это обусловлено образованием отдельных активных центров серебра, на которых протекает процесс активации молекулярного кислорода, и палладия, ответственного за адсорбцию молекул CO на поверхности катализатора.

Панафиным М.А., Бухтияровым А.В. и др. [359] изучены катализаторы на основе высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), полученные путем последовательного напыления палладия и серебра на модифицированную поверхность пиролитического графита. С помощью метода РФЭС с применением синхротронного излучения установлены закономерности формирования биметаллических частиц Pd-Ag. Исследованы структурные и электронные свойства, морфология частиц нанесенного активного компонента на разных этапах синтеза. Показано, что в зависимости от порядка нанесения металлов происходит формирование «core-shell» структур типа или индивидуальных монометаллических частиц серебра и палладия. Однако при прогреве в условиях сверхвысокого вакуума при температуре 400-450°С происходит формирование биметаллических частиц Pd-Ag, имеющих структуру сплава. Синтезированные катализаторы обладают термической стабильностью до температуры 500°С, что создает предпосылки для их практического использования в различных процессах.

В работе Стахеева А.Ю., Смирновой Н.С. и др. [360] предложен метод адсорбционно-стимулированной сегрегации для направленной модификации поверхностной структуры катализаторов и, как следствие, управления их активностью. Согласно данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлено, что на поверхности восстановленного  $Pd-Ag_2/Al_2O_3$  преобладают центры  $Pd_1$ , которые изолированы друг от друга атомами серебра. При обработке катализатора в СО и  $O_2$  происходит увеличение интенсивности полос поглощения, характерных для многоточечной адсорбции СО, что обусловлено возникновением мультиатомных центров  $Pd_n$ , формирующихся в результате поверхностной сегрегации палладия. При этом наблюдается значительный рост активности

синтезированных катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена. Показано, что обработка в атмосфере СО не приводит к изменению селективности целевого продукта - стильбена, в то время как после воздействия O<sub>2</sub> наблюдается снижение селективности вследствие более существенных изменений, протекающих на поверхности.

Чесноковым В.В., Чичкань А.С. [361] предложено использование в качестве носителя углеродных нановолокон (УНВ), полученных при разложении метана в присутствии катализатора Ni-Cu-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Увеличение каталитической активности в реакции гидрирования ацетилена наблюдалось с увеличением содержания палладия, однако при этом было отмечено значительное снижение селективности. Наиболее вероятной причиной этого являются особенности взаимодействия «палладий-УНВ». При содержании палладия до 0,04 мас.% проявления каталитической активности не наблюдается вследствие внедрения металла в межслоевое пространство графита [361]. Исследования, проведенные методом EXAFS, показали, что при содержании 0,05-0,1 мас.% палладия в катализаторах металл находится В атомарно-диспергированном состоянии: В его координационном окружении присутствуют атомы углерода. При дальнейшем увеличении содержания палладия до 0,3 мас.% происходит формирование частиц палладия размером 0.8-1 нм. При модифицировании композиции 0,1 мас.% Pd/УНВ ионами серебра наблюдается образование Pd-Ag-кластеров, в последующем перестраивающихся в частицы сплава Pd-Ag. Введение в состав катализатора серебра более 0,3 мас.% приводит к увеличению размеров частиц сплава Pd-Ag, что сопровождается блокировкой атомов палладия слоем серебра и снижению каталитической активности [361].

В работе [362] была предпринята попытка синтеза single-atom Pd-Ag-катализатора с использованием прекурсора – карбоксилатного комплекса PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>, в котором один атом палладия связан с двумя атомами серебра [363]. Для нанесения активного компонента были выбраны носители:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>уд</sub> 56 м<sup>2</sup>/г), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S<sub>уд</sub> 40 м<sup>2</sup>/г) и α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>уд</sub> 8 м<sup>2</sup>/г). Методом ТПВ показано, что восстановление PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>, импрегнированного на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, протекает в две стадии (при 15-245°С и 290-550°С), что сопровождается формированием биметаллических частиц Pd-Ag со средним размером 6-7 нм. Частицы Pd-Ag, нанесенные на α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, восстанавливаются в более узком температурном диапозоне (15-200°С), однако при этом образуются более крупные наночастицы (~10-20 нм). Формирование наночастиц сплава Pd-Ag подтверждено результатами исследований методом ИК-спектроскопии, на что указвает уменьшение поглощения мостиковой формы интенсивности полосы адсорбированного монооксида углерода и сдвига пика линейно адсорбированного СО в область низких частот. В то время как данные ИК-спектроскопии для образца  $PdAg_2/\alpha$ - $Al_2O_3$  позволяют предположить, ЧТО палладий присутствует на поверхности биметаллических наночастиц в виде изолированных атомов.

Оригинальный метод синтеза частиц PdAg/CeO<sub>2</sub> предложен авторами [364]. Получение катализатора PdAg/CeO<sub>2</sub> со структурой «core-shell» проводили из смеси водных растворов H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, нитрата церия (III) и нитрата серебра путем добавления охлажденного NaBH<sub>4</sub> при постоянном перемешивании в течение 20 минут. Полученный осадок отделяли и сушили при температуре 80°C в течение 24 часов. При этом происходило формирование сферических частиц размером 150 нм, на поверхности которых присутствуют частицы палладия и серебра. В результате этого образуются активные формы катионного взаимодействия Pd/CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>, наличие которых приводит к увеличению каталитической активности в реакции окисления толуола.

Целесообразным является исследование возможности синтеза катализатора  $PdAg/CeO_2$ , предшественником активного компонента в котором является гетеробиметаллический комплекс  $PdAg_2(OAc)_4(HOAc)_4$ . В отличие от  $r-Al_2O_3$ , применяемого в качестве носителя, для диоксида церия характерно наличие сильно выраженного эффекта взаимодействия «металл-носитель», вследствие этого необходимо провести исследование возможности формирования биметаллических сплавов. Полученные композиции представляют интерес для использования в качестве катализаторов селективного окисления органических соединений, конверсии CO и др.

### 1.5 Формирование каталитически активных фаз под воздействием высокоэнергетического излучения

Воздействие высокоэнергетическим излучением является одним из способов направленного регулирования свойств каталитических свойств. Под действием ионизирующего излучения в катализаторе происходят структурные и электронные изменения, которые сопровождаются повышением его активности. Однако в некоторых случаях проведение облучения не оказывает влияния на активность катализатора или вовсе снижает ее. Вопросу об использовании радиации для модифицирования катализаторов посвящено большое количество работ, но до сих пор остается невыясненными процессы, протекающие на поверхности или в объеме катализатора под воздействием облучения [365].

Применение традиционных методов активации катализаторов часто не обеспечивает необходимых показателей активности, селективности или стабильности катализаторов [366-372]. При использовании для активации облучения происходит образование активных центров различной природы [366-372].

Среди видов облучения наиболее эффективным является активация катализаторов путем воздействия γ-излучения. В работе [371] показано, что метод фотоактивации катализаторов, содержащих рений и вольфрам малоэффективен, тогда как при использовании γ-излучения происходит увеличение активности рениевых катализаторов практически на порядок. По-видимому, что в процессе активации происходит восстановление нанесенных ионов переходных металлов до необходимых валентных состояний. При этом происходит увеличение каталитической активности и селективности, что не наблюдается при активации высокотемпературным прогревом или введением промотирующих добавок.

В работе Пироговой Г.Н. [365] показано, что наиболее эффективным методом варьирования активности и селективности катализаторов является проведение реакции в поле ионизирующего излучения и введение изотопов в состав каталитической композиции. Под действием ионизирующего излучения происходит образование неравновесных электронов и дырок, дефектов решетки и продуктов ядерных превращений, что оказывает влияние на физико-химические свойства облученных материалов [366, 373-375]. В ряде случаев дефекты кристаллической решетки возникают из-за наличия примесных атомов — продуктов ядерной реакции [364]. Под действием радиации не только изменяются такие свойства твердых тел, как электро- и теплопроводность, механические свойства, каталитическая активность и др.

Изменение каталитических свойств облученных оксидов редкоземельных элементов обусловлено образованием неравновесных электронов и «дырок», которые могут быть свободными или локализованными. Анионные вакансии, характерные для кристаллической структуры диоксида церия, являются «ловушками» для β-частиц [376]. При прохождении через твердое тело излучение, независимо от его вида (α-, β-или γ-), происходит потеря большей часть энергии неупругих столкновений, что сопровождается возбуждением вследствие электронов и ионизацией. При этом меньшая часть энергии расходуется на упругие столкновения, результатом которых является смещение атомов из узлов кристаллической решетки. Смещенные таким образом атомы могут вернуться на место возникших вакансий или расположиться в междуузлиях кристаллической решетки, т.е. образуются дефекты типа Шотки или пары Френкеля [376]. В результате воздействия на катализатор потока ускоренных электронов происходит активация химических связей, генерирование дефектов, расположенных как на поверхности, так и в объеме твердого тела. Медленные электроны, имеющие энергию менее 0,15-0,3 МэВ, оказывают химическое действие на компоненты катализатора. В результате применения такого комбинированного подхода происходит возникновение новых активных центров [377]. Эффективность воздействия ионизирующего излучения на катализатор определяется соотношением количества активных центров, возникших в результате облучения, и их количества до проведения эксперимента.

При термическом воздействии может происходить ослабление или полное исчезновение эффектов, вызванных радиацией. Так, применение повышенных температур приводит к деградации дефектных каталитических структур и переходу в более устойчивые валентные состояния, изменению дисперсности частиц, а также их частичной миграции по поверхности и в объем катализатора. Например, активные центры γ-облученных рениевых и вольфрамовых катализаторов термически неустойчивы и при температурах 300°C необратимо утрачивают каталитическую активность [371, 377].

В работах [378, 379] показано, что предварительное облучение оксидов РЗЭ (La, Nd, Gd) способствует повышению изотопного обмена кислорода в результате образования F-центров и их ассоциатов (кислородных вакансий). При этом значительное влияние оказывает доза облучения. Так, при дозе 2.106 рад наблюдалось снижение каталитической активности, но дальнейшее увеличение дозы облучения снова приводило к росту активности.

Шелемовым Б.Н. [371] исследовано влияние среды, в которой проводилось облучение катализаторов. Показано снижение каталитической активности в случае, когда облучение  $\gamma$ -лучами проводили в среде СО. В процессе эксплуатации отмечено незначительное снижение каталитической активности, что обусловлено адсорбцией побочных продуктов на поверхности и блокированием активных центров. Увеличение активности катализатора практически до исходного значения возможно путем выдерживания в вакууме при 150°С.

В работе [366] исследовано влияние воздействия электронного пучка и состава газовой фазы на сибунитовые катализаторы с нанесенной активной фазой 1% Pt или Pd. Исследования показали влияние химической природы газовой среды, в которой осуществлялось облучение, на каталитическую активность материала в реакции конверсии толуола. Так, при облучении в восстановительной среде наблюдалось ярко выраженное снижение каталитической активности, тогда как при облучении в атмосфере воздуха не происходит изменения активности. Проведение облучения катализатора Pt/C в инертной среде, в данном случае в аргоне, сопровождается значительным (в 2-3 раза) увеличением каталитической

активности. Однако для облученного катализатора Pd/C наблюдается заметное снижение активности.

Прибытковым А.С. [366] изучено влияние проведения предварительной термической обработки материала на каталитическую активность. Например, для облученного без предварительного прокаливания катализатора Pd/C наблюдалось существенное увеличение каталитической активности. При этом активация Pt/C без предварительной термической обработки приводит к снижению каталитической активности. Аналогичные результаты наблюдались и при использовании в качестве носителей цеолитов (ZSM-5 и Y) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [366].

Как показали исследования, проведенные в работе [366], изменение каталитической активности под действием облучения может быть вызвано как изменением структуры носителя в результате электронного облучения, так и свойств катализатора, связанным с влиянием электронного пучка на структуру металлического компонента.

Радиационное воздействие оказывает весьма несущественное влияние на структуру носителя, тогда как химическое состояние нанесенной палладиевой фазы значительно меняется под действием облучения. По данным РФЭС-исследований, снижение энергии связи линии Pd 3d под действием радиации, свидетельствует о переходе части палладия из катионной в оксидную форму. Восстановление необлученного катализатора начинается при температуре 200°С, тогда как восстановление облученного образца начинается уже при комнатной температуре.

Исследование методом EXAFS облученных катализаторов, промотированных палладием, показали, что воздействие облучения приводит к образованию мелких частиц металлического палладия. В значительной мере степень восстановления металла определяется составом газовой среды, в которой проводили облучение образца. Активация в инертной или восстановительной среде способствует образованию существенно большего количества Pd<sup>0</sup>, чем при активации в токе воздуха [366]. Также следует отметить, что после облучения у катализаторов повышалась стойкость к спеканию, по сравнению с необлученными

84

образцами. По-видимому, наблюдаемое увеличение каталитической активности этих образцов обусловлено увеличением дисперсности фазы металлического палладия. Можно сделать вывод, что изменение дисперсности металлических частиц после восстановления катализатора зависит от дозы облучения и состава газовой среды, при этом варьруя дозу облучения и состав газовой среды можно регулировать дисперсность нанесенной металлической фазы и обеспечивать стабильность в течение длительного времени [366].

### 1.6 Каталитическое окисление сажи в присутствии церийсодержащих материалов

Разработка эффективных катализаторов очистки выбросов газовых автотранспорта, количество которого ежегодно неуклонно возрастает, является одной из актуальных экологических проблем современности. Несмотря на успехи, достигнутые в области очистки выбросов бензиновых двигателей путем создания трехфункциональных катализаторов (TWC), по-прежнему, вопрос о детоксикации отработанных газов дизельных двигателей, содержащих критически высокое содержание оксидов азота и сажи, остается открытым [380-382]. Для удаления из выхлопных газов частиц сажи размером до 100 нм применяют сажевые фильтры закрытого типа (Diesel Particulate Filter (DPF)), в которых осуществляется фильтрация газовых потоков через пористые стенки корундового керамического блока [381, 382]. Достигаемая степень очистки, как правило, составляет только 95%. Оставшиеся непоглощенные частицы сажи размером менее 50 нм обладают канцерогенной и потенциальной мутагенной высокой активностью, чем обусловлено жесткое регламентирование в нормах выброса Евро-5 и Евро-6 [383-385]. Для улучшения условий очистки в конструкции сажевых фильтрах предусмотрено совмещение процессов фильтрации газовой смеси И каталитического окисления сажи, что позволяет повысить эффективность очистки до 99 – 99,9% [381, 382, 386]. Для эффективного протекания процесса окисления сажи необходима достаточно высокая температура (600-700°С). Однако в

дизельных двигателях температура выхлопных газов составляет 200-400°С, что обуславливает необходимость использования не только термостойких, но и в тоже время высокоэффективных катализаторов, в присутствии которых происходит снижение температуры окисления сажи [386]. В качестве компонентов каталитического покрытия могут быть использованы как простые оксиды металлов (CeO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>), так и сложнооксидные системы [386-400].

Разработка прямого контактирующего катализатора окисления сажи является сложной задачей, поскольку необходимо реализовать прямой контакт с твердой сажей [386, 393, 394].

Neeft J.P.A. и др. [395] провели исследование влияния степени физического контакта на каталитическое сгорание сажи. Так, смешивание порошков сажи и катализатора шпателем определили, как «свободный (слабый) контакт». Перемешивание с помощью механической мельницы – как «плотный (тесный) контакт», выделение дизельной сажи из потока выхлопных газов на слое частиц катализатора - как контакт in situ. За меру каталитической активности было принято значение температуры, при которой наблюдается максимальная скорость окисления.

К сожалению, проведение сравнительного анализа каталитической активности указанных соединений и выделение наиболее оптимальной системы не представляется возможным в силу существенных различий условий проведения эксперимента. Как правило, каталитическую активность реакции оценивают, исходя из данных кривых ДТА или ДСК, полученных в неизотермических условиях: температура начала реакции, максимальная температура, температура окончания реакции. Однако при этом, помимо влияния таких условий, как марка сажи, ее содержание в образце, скорость нагревания, концентрация кислорода в газовом потоке, большую роль играет контакт сажи с поверхностью катализатора, который принято классифицировать как «слабый» и «тесный» [396]. Условия «слабого» контакта реализуются при простом перемешивании или встряхивании в ступке смеси катализатора и сажи. «Тесный» контакт достигается за счет помола в шаровой мельнице или истирания реакционной смеси в ступке. Несмотря на то, что

условия «слабого» контакта соответствуют реальному режиму работы сажевого фильтра, для получения сопоставимых и воспроизводимых результатов используют условия «тесного» контакта [397].

Как показали исследования механизма реакции каталитического окисления сажи, определяющим фактором является взаимодействие сажи с поверхностным кислородом катализатора [399]. В зависимости от химического состава материала и характера связи Ме-О выделяют три основных схемы передачи кислорода частицам сажи:

•Поверхностный окислительно-восстановительный механизм, при котором процесс взаимодействия реализуется на границе раздела фаз с участием поверхностного кислорода. Возникающие анионные вакансии восполняются кислородом газовой фазы. Такое протекание реакции характерно для Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

•Механизм «перетекания» (spillover mechanism), основанный на передачи атомарного кислорода, возникающего в результате диссоциативной адсорбции, саже (рисунок 1.26). Подобный механизм реализуется главным образом на CeO<sub>2</sub> и церийсодержащих твердых растворах [399].



Рисунок 1.26 – Механизм спилловера каталитического окисления сажи [399]

87

•Окислительно-восстановительный механизм, в котором происходит перенос объемного кислорода до точки контакта катализатора и сажи, при этом происходит частичное восстановление катализатора с последующим окислением газообразным кислородом [399].

Четкой границы между вышеописанными механизмами не существует. Как наблюдается правило, сочетание поверхностного И окислительно-восстановительного механизмов [399]. Авторы [401, 402] связывают перовскитов наличием слабосвязанного высокую активность с хемосорбированного кислорода (поверхностные формы O<sup>-</sup>) и/или реакционноспособного поверхностного кислорода. Представляет интерес исследование в качестве катализаторов дожига сажи диоксида церия и церийсодержащих твердых растворов [400, 403-405].

Каталитическая активность CeO<sub>2</sub> зависит от его физико-химических характеристик, в частности величины удельной поверхности. Так, в условиях «тесного» контакта максимальная температура окисления сажи для образцов с удельной поверхностью 10, 53 и 115 м<sup>2</sup>/г составляла 468, 389 и 360°C соответственно [404-406]. Как показали результаты исследований [398, 407], для CeO<sub>2</sub> характерно проявление каталитической активности только в условиях «тесного» контакта. Увеличению активности способствует допирование CeO<sub>2</sub> ионами La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> вследствие образования дополнительного количества анионных вакансий, которые являются активными центрами в окислительном катализе, и увеличения подвижности решеточного кислорода [381, 387, 408, 409].

В работе [388] проведено исследование многокомпонентных материалов  $Ce_{0,6}Zr_{0,2}Ca_{0,2}O_2$ ,  $Ce_{0,5}Zr_{0,2}Ca_{0,1}Mn_{0,2}O_2$ ,  $Ce_{0,5}Zr_{0,2}Ca_{0,1}Co_{0,2}O_2$ ,  $Ce_{0,5}Zr_{0,2}Ca_{0,1}Bi_{0,2}O_2$ ,  $Ce_{0,3}Zr_{0,3}Mn_{0,4}O_2$  и  $Ce_{0,5}Zr_{0,4}Nb_{0,1}O_2$ , которые являются флюоритоподобными твердыми растворами, при этом большая часть промоторов входит в структуру, а избыточное количество стабилизируется в виде поверхностных/объемных кластеров, что приводит к увеличению реакционной способности. На рисунке 1.27 представлена гистограмма температур инициирования и максимальной

температуры окисления для допированных систем, которая показывает перспективность проведения модифицирования CeO<sub>2</sub>.

Rangaswamy A. и др. [410] исследовали влияние допантов Sm<sup>3+</sup> и La<sup>3+</sup> на каталитическую активность CeO<sub>2</sub> в окислении дизельной сажи и установили, что материалы CeO<sub>2</sub>, легированные Sm<sup>+3</sup> и La<sup>+3</sup>, имеют кубическую кристаллическую решетку, обладают меньшим размером частиц, более высокой удельной поверхностью и проявляют более высокую активность по сравнению с чистым CeO<sub>2</sub>.

Диоксид церия также применяется в качестве носителя активной фазы: Ag, Pt, Ru. B работе [411] рассмотрены свойства катализаторов Ru/CeO<sub>2</sub> в окислении сажи и летучих органических веществ. Допированные рутением катализаторы демонстрируют высокую активность даже в условиях «слабого» контакта. Смесь катализатора Ru/CeO<sub>2</sub>, в котором содержание рутения составляло 1-5 мас.%, 20 мас.% сажи имеет максимальную температуру при «слабом» контакте 490-493°C, а при «тесном» – 345-350°C.

Проявление высокой каталитической активности авторы связывают с наличием, помимо состояния Ru<sup>0</sup>, промежуточного валентного состояния Ru<sup>3+</sup>. Повидимому, система связей Ru-O-Ce является неустойчивой за счет наличия подвижного кислорода.

Нанесенные катализаторы Ag/MeO<sub>x</sub>, где Me - Ce, Zr, Al, демонстрируют высокую активность в реакции окисления сажи [405] в условиях «слабого» и «тесного» контакта. С помощью методов ТПВ и ПЭМ ВР показано, что природа носителя определяет электронное состояние нанесенного компонента. Так, в случае применения ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> преобладает металлическое состояние серебра, при этом окисление сажи протекает по окислительно-восстановительному механизму.



Рисунок 1.27 – Температуры инициирования (1) и максимума (2) окисления сажи в присутствии модифицированных флюоритов (а) и с нанесенной платиной (б) в смеси, содержащей NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> [388]

Для катализатора Ag/CeO<sub>2</sub>, напротив, наблюдается преимущественно окисленное состояние Ag. Авторами [412] показано, что введение серебра методом соосаждения является более предпочтительным вследствие формирования сложной структуры, которая является агломератом частиц Ag и CeO<sub>2</sub>, обладающей, по данным термопрограммируемого окисления, низкотемпературной активацией кислорода на поверхности катализатора, что обуславливает более высокую активность.

Сопоставительные исследования влияния природы носителя на каталитические свойства Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn/CeO<sub>2</sub> показали высокую активность Mn/CeO<sub>2</sub> [413].

Окисление сажи на катализаторах  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , где  $x \le 1$ , в присутствии NO<sub>2</sub>, по данным авторов [414], показало, что наиболее высокой активностью обладают диоксид церия и  $Ce_{0,76}Zr_{0,24}O_2$ . Для образцов с более высоким содержанием церия характерно образование неустойчивых поверхностных промежуточных соединений – нитратов. В то время как для материалов с высоким содержанием циркония наблюдается образование прочносорбированных нитратов.

Наибольшее применение получили катализаторы с нанесенными частицами платины вследствие ее высокой активности в реакции окисления сажи в присутствии оксидов азота, при этом окисление сажи происходит уже при температурах 250-350°C, что ниже на 150-200°C по сравнению с кислородными смесями [380, 415, 416].

Существенным недостатком платиновых катализаторов является способность катализировать при температурах выше 350°С реакцию окисления SO<sub>2</sub>, что приводит к образованию в выхлопах серной кислоты, отрицательно воздействующей на конструкционные материалы двигателя [420].

Таким образом, на основании анализа литературных источников можно сделать вывод, что для процесса дожига сажи диоксид церия и церийсодержащие твердые растворы с содержанием диоксида церия не менее 68 мол.% являются перспективными носителями активного компонента – Pt, Ru, вследствие характерного спилловера кислорода, способствующего повышению каталитической активности.

91

#### 1.7 Блочные каталитические системы ячеистой структуры

Промышленные катализаторы эксплуатируются, как правило, в жестких температурных и гидродинамических условиях, что обуславливает необходимость создания не только высокоэффективных, но и стабильных катализаторов.

Одним из путей решения данной проблемы является нанесенные катализаторы сотовой и высокопористой структуры. Блочные катализаторы сотовой структуры используются главным образом в газофазных процессах, но, однако, их широкому применению препятствуют низкие скорости межфазного теплопереноса, заниженное радиальное массо-И смешение реагентов, неравномерность нанесения каталитического покрытия [421]. В то время как блочные высокопористые и высокопроницаемые катализаторы (ВПЯК) имеют низкую скорость газового или жидкостного потока, при которой наблюдается переход в турбулентный режим, обеспечивающий более продуктивный тепло- и массоперенос по сравнению с сотовой структурой, большую внешнюю поверхности, также вносящей положительный вклад в динамику массо- и теплообмена, что позволяет создавать малообъемные каталитические системы [422]. Следует отметить, что данные преимущества актуальны главным образом для процессов, протекающих во внешнедиффузионной области, к которым относятся большинство окислительных процессов.

Грунским В.Н. [421] разработана технология синтеза блочных ячеистых носителей и катализаторов с регулируемой структурой: порозностью, кислото- и щелочестойкостью, механической прочностью, проницаемостью, гидравлическими характеристиками и др. – путем оптимизации свойств структурообразующей матрицы, реологических параметров шликера и химической природы активных подложек [421]. Предложен метод получения нанесенных блочных высокопористых материалов ячеистой структуры с каталитическим покрытием, содержащим наночастицы полученными палладия, путем радиационно-химического синтеза для газо- и жидкофазных процессов [421-425].

Гаспаряном М.Д. [426-429] разработана технология получения катализаторов, сорбентов и контактных элементов фазового изотопного обмена на носителях ВПЯМ для дезактивации газовых сред от радионуклидов цезия, йода и трития. Были синтезированы высокоактивные низкотемпературные катализаторы окисления изотопов водорода на основе корундовых носителей, содержащие платину и палладий. Разработан оригинальный метод серебрения керамических материалов на основе оксида алюминия [430].

Анцеферовым В.Н. и др. [431] рассматриваются ВПЯМ на основе пеноникеля, полученные методом дублирования матрицы, с промежуточным слоем оксида алюминия, в качестве носителей катализаторов. Остроушко А.А., Русских О.В. [432, 433] предложено использование сложнооксидных покрытий на металлических ВПЯМ для очистки газовых сред от СО, СН<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>. Данные катализаторы демонстрирует высокую активность в реакции окисления СО. В работе [434] детально исследована морфология покрытия, организация частиц нанесенного компонента в ансамбли, наличие и размера каналов и пор. Также исследована возможность применения носителей типа ВПЯМ в устройствах для очистки от сажи.

В заключении можно отметить, что ВПЯМ являются перспективными носителями активных покрытий, которые могут быть использованы не только для очистки газовых сред от токсичных компонентов в газовых средах, но и для детоксикации от взвешенных высокодисперсных частиц сажи (сажевый катализатор).

#### 1.8. Постановка задачи исследования

На основании выполненного аналитического обзора литературных источников можно сделать вывод о значительном интересе исследователей к церийсодержащим материалам, что наглядно иллюстрирует гистограмма, отражающая количество работ по данным Web of Science в период с1995-2015 гг. (рисунок 1.28) [435].

93



Рисунок 1.28 – Рост количества публикаций, посвященных исследованию церийсодержащих материалов в период с 1995 по 2015 года [435]

Несмотря на достаточно широкую область применения церийсодержащих материалов в различных областях науки и техники, основная область их применения связана с каталитическими процессами экологического назначения: очистка газовых смесей от СО и углеводородов, сточных вод путем деструкции органических соединений, дожиг сажи и т.д. Остаются открытыми многие вопросы, в частности, изучение взаимосвязи «состав-структура-каталитическая активность» для различных церийсодержащих композиций с флюоритопободной кристаллической структурой.

Представляет интерес изучение влияния химической предыстории диоксида церия на каталитическую активность композиций Pd/CeO<sub>2</sub>, предшественником активного компонента в которых является ацетилацетонат палладия. Частицы носителя, синтезированные различными методами, отличаются друг от друга морфологией, дисперсностью, расположением кристаллографических граней, дефектностью, состоянием поверхностного слоя. Для прекурсора ацетилацетоната палладия характерна высокая реакционная способность по отношению к поверхности оксидных носителей, что позволяет достичь максимально высокой степени диспергирования (вплоть до атомарного состояния). Однако такие системы малоизучены, поэтому дальнейшее исследование в данной области весьма актуально.

Каталитические процессы являются чувствительными к воздействию ионизирующего излучения, поскольку при протекают ЭТОМ процессы дефектообразования, электронного изменения состояния компонентов приповерхностного слоя катализатора. Возможно, что воздействие ионизирующего облучения на катализатор Pd/CeO2 приведет к увеличению каталитической активности вследствие формирования кластеров Pd<sup>0</sup> и образования ионов Ce<sup>3+</sup>. Однако, в литературных источниках нет однозначного ответа о причинах, приводящих к изменению активности, что диктует необходимость проведения дополнительных исследований для развития существующих представлений о механизме реакции окисления СО на катализаторах Pd/CeO<sub>2</sub>.

Применение в качестве активного компонента биметаллических частиц является одним из методов повышения каталитической активности. Анализ работ, представленных по синтезу биметаллических частиц на поверхности у-оксида эффективность алюминия, высокую показал использования В качестве гетероядерный предшественника ацетилацетнатный комплекс PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>. В отличие от у-оксида алюминия, являющегося «инертным» носителем, для диоксида церия характерно взаимодействие металл-носитель, в результате которого образуются различные поверхностные наноструктуры, катионные формы интерфейсного взаимодействия. В связи с этим необходимо провести исследование особенностей формирования биметаллических частиц Pd-Ag на поверхности диоксида церия с использованием PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>.

Введение в состав кристаллической структуры в качестве допанта ионов Zr<sup>4+</sup> позволяет не только увеличить мобильность кислорода, кислородонакопительную способность системы, каталитическую активность, а также повысить термическую устойчивость. По совокупности факторов оптимальным являются твердые растворы ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, в которых содержание диоксида церия составляет

70-80 мол.%. Данные композиции имеют наиболее высокие величины OSC и активности. Следует отметить, каталитические что дополнительным преимуществом Zr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> является стабильность кристаллической структуры, в отличие от  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ . Для синтеза твердого раствора  $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$  применяются различные методы: соосаждение, технология, темплатный, золь-гель гидротермальный синтез и т.д. Наиболее простым является метод соосаждения с последующим термолизом, в котором в качестве осадителей используются гидроксид, карбонат или оксалат аммония. Преимуществом гидроксидного метода простота, отсутствие загрязнений являются щелочными металлами, увеличивающими спекаемость материала. Однако существенным недостатком труднофильтруемого осадка. Представляет является образование интерес исследование возможности применения водорастворимых полимеров – таких, как поликриламид, применяемый в качестве флокулянта. Другим вариантом решения является использование в качестве осадителей карбоната или оксалата аммония, в этом случае происходит образование мелкокристаллических осадкой, что позволяет улучшить фильтруемость осадка.

Согласно проведенным исследованиям, допирование твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ионами трехвалентных металлов сопровождается генерированием анионных вакансий и образованием ионов  $Ce^{3+}$ , что приводит к увеличению каталитической активности в процессах каталитического окисления. При этом целесообразно рассмотреть возможность увеличения активности путем проведения допирования твердого раствора  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ионами P3M, а также исследование каталитических свойств многокомпонентных композиций  $M_2O_3$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, где M – Nd, Sm, Gd в реакции окисления CO.

Синтезированные композиции могут быть использован в качестве носителей активной фазы — платины, палладия, рутения и золота, что вызывает необходимость проведения исследования структуры, дисперсных и текстурных характеристик катализаторов  $M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$ , где M — Pt, Pd, Ru, Au и тестирования в реакциях окисления CO, CO+CH<sub>4</sub>, восстановления NO и дожига сажи.

работ посвящено изучению особенностей Значительное количество формирования, физико-химическим и каталитическим свойствам бикомпонентной композиции MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>. Несмотря на это, остается открытым вопрос о фазовом составе образующихся в процессе синтеза продуктов. Представляет интерес исследование возможности синтеза твердых растворов  $Mn_xCe_{1-x}O_2$ , где  $x \le 0.5$ , пероксосоединений методом соосаждения соответствующих металлов с последующим термолизом. Преимуществом данного метода является образование нанодисперсных материалов. Однако для таких систем актуально сохранение дисперсности в результате эксплуатации при повышенных температурах, что требует проведения допирования ионами  $Zr^{4+}$ .

Каталитические композиции SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> нашли применение в области окислительного катализа сравнительно недавно, поэтому перечень проведенных исследований сравнительно небольшой. Вследствие допирования оловом в кристаллическую решетку диоксида церия образуются твердые растворы SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, обладающие большими значениями OSC и, как следствие, высокой Синтез каталитической активностью. таких материалов представляет определенные сложности, поскольку величина разницы ионных радиусов Sn<sup>4+</sup> и Се4+ превышает 15%, что согласно правилу Юма-Розери указывает на наличие ограниченной растворимости. Вследствие этого необходимо проведения дополнительных исследований особенностей формирования твердых растворов Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> для применения как в самостоятельных катализаторах окисления, так и в качестве носителей активной фазы – палладия.

С точки зрения практического применения целесообразно использование церийсодержащих композиций в качестве каталитически активного покрытия высокопористых ячеистых материалов.

В связи с вышеизложенным, **целью настоящей работы** является разработка физико-химических основ синтеза высокоэффективных церийсодержащих систем с заданными функциональными свойствами для процессов каталитической очистки промышленных и автомобильных выбросов от СО, CH<sub>4</sub>, CO+NO и дожига сажи.

## Глава 2 СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

# 2.1 Синтез нанодисперсного диоксида церия и многокопонентных твердых растворов с флюоритоподобной кристаллической структурой

#### 2.1.1 Синтез диоксида церия гидроксидным методом

Получение высокодисперсного диоксида церия проводили методом осаждения гидроксида аммония с последующим термолизом в атмосфере воздуха. Предварительно взвешенную навеску нитрата церия (III), соответствующую концентрации 0,25 - 0,5 моль/л, растворяли в дистиллированной воде. К полученному раствору нитрата церия (III) добавляли концентрированный раствор гидроксида аммония (9,5 моль/л). Процесс завершали при значении величины pH 10-11 единиц. При этом происходило образование гелеобразного осадка. Фильтрование осадка проводили на воронке Бюхнера, тщательно промывали водой для удаления адсорбированных нитрат-ионов, сушили при 80°С в течение 10 ч и прокаливали температуре 500°С в течение 2 ч.

#### 2.1.2 Проведение сушки в сверхкритических условиях

Сушку образца в сверхкритических условиях в среде углекислого газа проводили при температуре 50°С, давлении < 150 атм. в течение 6 часов. При этом расход СО<sub>2</sub> составлял 0,01 мл/мин [436].

### 2.1.3 Синтез диоксида церия гидроксидным методом в водно-спиртовой среде

Предварительно взвешенную навеску нитрата церия (III), соответствующую концентрации 0,25 моль/л, растворяли в этиловом или изопропиловом спирте [19].

К полученному раствору нитрата церия (III) добавляли концентрированный раствор гидроксида аммония (9,5 моль/л) до величины pH 10-11 единиц. Условия промывки, сушки и прокаливания аналогичны вышеуказанным в подразделе 2.1.1.

#### 2.1.4 Получение диоксида церия методом осаждения пероксосоединений

К исходному раствору нитрата церия (III) добавляли концентрированный раствор пероксида водорода (35 мас.%) в стехиометрическом соотношении 1:1. При этом происходило выпадение оранжевого осадка Ce(OOH)(OH)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O [19, 41]. Затем добавляли гидроксид аммония до достижения pH 10-11 единиц. Условия промывки, сушки и прокаливания аналогичны вышеуказанным в подразделе 2.1.2.

#### 2.1.5 Синтез диоксида церия методом гомогенного осаждения

Навеску карбамида помещали в круглодонную колбу, добавляли дистиллированной воды и нагревали при температуре 95°С до полного растворения. Затем приливали раствор нитрата церия (III), количество которого рассчитывалась, исходя из соотношения реагентов «соль:карбамид = 1:100». Процесс проводили в течение 4 часов, при этом происходило образование осадка, количество которого не менялось при увеличении выдержки. Дальнейшие условия аналогичны вышеприведенным в подразделе 2.1.1.

#### 2.1.6 Синтез диоксида церия карбонатным/оксалатным методом

К раствору нитрата церия (III) приливали раствор осадителя с концентрацией 0,25-0,5 моль/л, в качестве которого в зависимости от условий эксперимента были использованы карбонат аммония или оксалат аммония [19, 58]. Осаждение проводили при рН 6-7 единиц. Полученный осадок отфильтровали, тщательно промывали водой для удаления адсорбированных нитрат-ионов, сушили при 80°С в течение 10 ч и прокаливали при заданной температуре 500°С в течение 2 ч.

#### 2.1.7 Получение диоксида церия методом глицин-нитратного сжигания

В качестве исходных реагентов использован нитрат церия (III) и глицин — H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH (х.ч.) в соотношении 1:1. Реагенты растворяли в дистиллированной воде при интенсивном перемешивании. Затем полученный раствор нагревали до кипения. После удаления основной части растворителя образовывался гелеобразный продукт, который затем самовоспламенялся и сгорал с образованием диоксида церия [437].

### 2.1.8 Синтез твердых растворов Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> и M<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu

Растворы исходных солей нитратов церия (III), цирконила (II) и редкоземельных элементов, имеющих исходную концентрацию 0,2-0,5 моль/л, смешивали в заданном стехиометрическом составе. Далее проводили осаждение согласно вышеописанному гидроксидному методу (подраздел 2.1.1).

# 2.1.9. Синтез бикомпонентных материалов MnO<sub>x</sub> - CeO<sub>2</sub> методом соосаждения пероксосоединений

Для приготовления исходного раствора для получения носителя использовали 0,5-молярные растворы нитратов церия (III) и ацетата марганца (II). Растворы нитрата церия (III) и ацетата марганца (II) смешивали в соотношении 1:1. Затем полученный раствор нагревали до температуры 40°С и затем при интенсивном перемешивании добавляли растворы гидроксида аммония (9,5 моль/л) и пероксида водорода (35 мас.%). Осаждение завершали по достижении pH 10-11 единиц. Осадок выдерживали под слоем маточного раствора в течение 1 часа, тщательно промывали водно-органической смесью (изопропанол/вода = 5:1), сушили при 100°С в течение 20 ч, прокаливали в муфельной печи при 550°С в течение 3-х часов (скорость нагрева составляла 5°С/мин).

#### 2.1.10 Синтез флюоритоподобных твердых растворов Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Бикомпонентные материалы SnO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> получали методом соосаждения гидроксидов церия (III) и олова (II) в водно-изопропанольной среде с последующим термолизом. Предварительно взвешенные навески нитрата церия (III) и хлорида олова (II) в пересчете на концентрацию 0,2 моль/л растворяли в изопропиловом спирте и смешивали в заданном стехиометрическом соотношении в соответствии с условиями эксперимента. Затем к полученному раствору солей добавляли концентрированный раствор гидроксида аммония (9.5 моль/л) до величины pH 9–10 единиц.

Также для получения заданных материалов проводили синтез с использованием солей олова (IV) в водной среде.

Образовавшийся осадок выдерживали под слоем маточного раствора в течение 30 мин. Отделение осадка от маточного раствора проводили путем вакуумного фильтрования. Промывку осадка осуществляли дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы, затем сушили при 80°C в течение 6–8 ч и прокаливали при 550°C в течение 2 ч (скорость подъема температуры составляла 5°C/мин).

#### 2.2 Получение нанесенных катализаторов

#### 2.2.1 Получение катализаторов Ag/CeO2

В качестве пропиточного раствора использовали водные 0,5-молярные растворы нитрата серебра. Пропитку носителя проводили по влагоемкости. Образцы сушили при температуре 80-90°C в течение 15-20 часов и прокаливали при температуре 300°C в течение 2 часов.

# 2.2.2 Нанесение платиновых металлов из ацетилацетонатных прекурсоров

Расчетное количество прекурсора - ацетилацетоната палладия  $Pd(C_2H_7O_2)_2$  (в пересчете 1 мас.% на металл) растворяли при нагревании в этиловом спирте. Полученный раствора прекурсора смешивали с носителем, выдерживали на водяной бане при температуре кипения этанола (78°C) до полного испарения растворителя. Полученный образец прокаливали при температуре 250°C при скорости подъема температуры 5°C/мин в течение 2 часов.

Восстановительная обработка образцов M/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Pd, Pt, Ru проводилась в среде азотоводородной смеси, содержащей 75 мол.% водорода, при температуре 500°C в течение 2 часов.

# 2.2.3 Активация катализатора Pd/CeO<sub>2</sub> с помощью ионизирующего излучения

Облучение образцов проводилось на ускорителе УЭЛВ-10-10-Т-1 Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН). Образцы помещали в стеклянные ампулы, для удаления кислорода насыщали инертным газом (Не), запаивали и облучали потоком ускоренных электронов при мощности дозы 3 кГр/с. Доза облучения образцов составляла 15 кГр и 30 кГр. Мощность дозы и поглощенную дозу определяли методом ферросульфатной дозиметрии.

# 2.2.4 Нанесение наночастиц золота методом «нанесения осаждением» (метод DP)

В качестве предшественника золота использовали раствор тетрахлораурата водорода HAuCl<sub>4</sub> (0,005 моль/л). Носитель помещали в раствор карбоната аммония (0,5 моль/л), предварительно нагретого до температуры 70°С. Затем медленно, со

скоростью 1,6 мл/мин, приливали раствор HAuCl<sub>4</sub>. Значение pH поддерживали на уровне 8 единиц и корректировали с помощью раствора карбоната аммония. По окончании эксперимента смесь выдерживали в течение 1 часа. Затем осадок отфильтровывали, тщательно промывали горячей водой (60-70°C) до отрицательной реакции на хлорид-ион, сушили при температуре 90°C в течение 20 часов, прокаливали, в зависимости от условий эксперимента, при температурах 200°C и 400°C в течение 2 часов.

### 2.2.5 Нанесение наночастиц золота, синтезированных методом радиационнохимического восстановления в обратномицеллярной дисперсии

В качестве исходных веществ использовали водный 0,3 M раствор HAuCl<sub>4</sub>, 0,15 M раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ) – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (AOT) в неполярном растворителе (изооктане). Коэффициент солюбилизации ω<sub>OMP</sub>, отношение [H<sub>2</sub>O]/[AOT], составлял 5,0 [438]. Для получения наночастиц золота дисперсию подвергали воздействию γ-излучения <sup>60</sup>Со при мощности дозы 5,2 Гр/с. Частицы золота имели средний размер 1,4±0,2 нм и узкое распределение по размерам. Нанесение активного компонента проводили путем пропитки из обратномицеллярной дисперсии при температуре ~20°С в течение 1 часа. Затем образец тщательно промывали дистиллированной водой, сушили при комнатной температуре и прокаливали при 120°С в течение 2 часов для удаления следов органических веществ.

### 2.2.6 Получение биметаллического катализатора Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (предшественник PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>)

Расчетное количество биметаллического комплекса PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub> растворяли в этиловом спирте. Полученный раствор прекурсора металлов смешивали с предварительно взвешенным носителем, помещали на водяную баню и

нагревали до температуры кипения этанола (78°С). Растворитель удаляли до образования сухого, не комкующегося порошка. Для формирования на поверхности носителя биметаллических частиц проводили термическую обработку образцов при  $250^{\circ}$ С в течение 2 ч в средах различной химической природы: инертная - (100% N<sub>2</sub>); восстановительная среда - (10% H<sub>2</sub> + 90% Ar) и окислительная – воздух. Для проведения сопоставительных исследований были получены катализаторы Pd/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) и Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) путем пропитки носителя раствором ацетилацетонатов металлов. Катализатор сравнения Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>) получали пропиткой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (марка AOK-63-11, A3KuOC) из раствора нитратов металлов по методике [439]. Перед тестированием катализаторы сравнения восстанавливали водородсодержащей смесью (Ar + 10 % H<sub>2</sub>) при 250°C в течение 2 ч.

# 2.2.7 Нанесение каталитически активного церийсодержащего покрытия на высокопористый ячеистый носитель (ВПЯН)

В качестве носителя использовали образцы высокопористого ячеистого материала со следующими характеристиками: высота образца h  $\approx$  25мм, диаметр образца d  $\approx$  20 мм, диаметр ячейки 2-3 мм).

Для улучшения адгезии и подготовки поверхности к импрегнированию каталитически активного церийсодержащего слоя наносят вторичный носитель – пористый слой γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из алюмозоля - раствора коллоидного гидроксида алюминия (III) в количестве 5–8 % по массе, размер частиц которого составляет 80-200 нм.

Нанесение пористого слоя в виде  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O3 позволяет увеличить удельную поверхность ВПЯН до 15,3 м<sup>2</sup>/г (в 100 раз). При этом, принимая в расчет содержание нанесенного слоя в образце, удельная поверхность равна 200 м<sup>2</sup>/г, средний размер – 5,9 нм.

Для создания каталитически активного покрытия использовали метод «горячей» пропитки. Пропиточный раствор готовили путем смешения растворов нитратов индивидуальных компонентов (Ce<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) в стехиометрическом соотношении, заданном условиями эксперимента. Затем предварительно взвешенный ВПЯМ помещали в пропиточный раствор, подогретый до температуры 60°С. По завершении пропитки образец сушили при температуре 100-120°С в течение 30 минут, затем прокаливали при температуре 500°С в течение 2 часов (скорость подъема температуры составляла 5°С/мин).

Для нанесения каталитически активного слоя также использовали суспензионный метод, разработанный Дробахой Г.С. [440]. Для пропитки готовили суспензию, в состав которой входили гидроксид алюминия, нитрат церия (III), мальтоза  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , азотная кислота и вода. Величина pH полученной суспензии составляла 1,4-1,5 единиц; содержание церия (III) в смеси (церия (III) и алюминия) ~ 30 мол.%; соотношение (Al + Ce): $C_{12}H_{22}O_{11} = 16$ .

### 2.3 Характеризация синтезированных катализаторов методами физико-химического анализа

# 2.3.1 Определение элементного состава методом энергодисперсионного анализа (ЭДА)

Элементный состав синтезированных катализаторов (мас.%) определяли методом энергодисперсионной анализа с помощью прибора X-MAXINCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания) в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева (ЦКП им. Д.И. Менделеева). Для повышения точности исследований 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.

#### 2.3.2 Исследование фазового состава катализатора (РФА)

Фазовый состав синтезированных материалов исследовали методом рентгеновской дифракции на установке Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) с монохроматическим CuK $\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1.5418$  Å) с шагом 0,01° и временем накопления 0,3 с/шаг. Расчет кристаллографических характеристик проводился методом полнопрофильного анализа с применением программного обеспечения дифрактометра Тораs R. Расчет размера области когерентного рассеяния (OKP) проводили по уравнению Селякова– Шерера.

Исследование структуры катализаторов М/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2</sub>, где M – Pd, Pt, Ru, проводили методом рентгеновской порошковой дифракции при синхротронном излучении ( $\lambda = 0,69$  Å) на EXAFS-спектрометре станции «Структурное материаловедение» Курчатовского центра синхротонного излучения НИЦ «Курчатовский институт». Для регистрации рентгеновской дифракции использовался линейный координатный газовый детектор ЛКДО производства НПО «Буревестник» (Санкт-Петербург) [441]. Идентификация фаз проводилась с использованием картотеки JCPDS.

Рентгеновскую дифракцию материалов SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> снимали на дифрактометре Bruker D8 Advanced в геометрии Брегг-Брентано на медном источнике рентгеновского излучения с дуплетом длин волн ( $\lambda_{Ka1}$ =1,54051Å,  $\lambda_{Ka2}$ = 1,54433 Å). Съемка осуществлялась в диапазоне 2Θ=20-80° с шагом 0,088° и выдержкой в точке в течение 0,4 сек. Во время съёмки держатель с нанесенным порошком вращался с постоянной угловой скоростью равной 20°/мин. Щель Соллера на детекторе была выставлена на значение 0,8 мм. Для анализа фазового состава образцов использовали программное обеспечение EVA Software дифрактометра Bruker D8 Advanced с базой данных PDF2 (2016). Параметры элементарных ячеек определяли путем обсчета профиля рентгенограммы методом Ле-Бейля с помощью программного обеспечения Jana 2006.

# 2.3.3 Изучение протяженной тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения (EXAFS) и ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES)

Химическое состояние нанесенного активного компонента  $M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$ , где M - Pd, Pt, Ru, и параметров их локального окружения проводили методами EXAFS- и XANES-спектроскопии на спектрометре станции «Структурное материаловедение» Курчатовского центра синхротонного излучения НИЦ «Курчатовский институт» [441]. В качестве флуоресцентного детектора применяли Si-лавинный фотодиод. Для анализов использованы рентгеновские спектры поглощения K-краев Ru и Pd, L<sub>3</sub>-край Pt [441]. Обработка полученных экспериментальных данных проводилась с применением пакета программ IFEFFIT [442] с *ab initio* теоретическими фазами и амплитудами рассеяния фотоэлектрона, рассчитанными с помощью программного обеспечения FEFF [443, 444].

#### 2.3.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС)

Спектры комбинационного рассеяния света исследовали на установке Ocean Optics (США), состоящей из спектрофотометра QE6500, возбуждающего лазер длиной волны 785 нм. Фокусное расстояние между оптоволоконным зондом и анализируемым образцом 7,5 мм. Измерения проводили в режиме обратного рассеяния.

#### 2.3.5 Просвечивающая электронная микроскопия (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. Дисперсные характеристики катализаторов Au/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2</sub> исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе Carl Zeiss LEO (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ согласно методике измерений, разработанной и аттестованной ООО «МЦ РОСНАНО». С целью устранения агломерации частиц проводили предварительное ультразвуковое диспергирование синтезированных образцов в этиловом спирте. Затем материалы помещали на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые полимерной пленкой.

Микрофотографии образцов PdAg/CeO<sub>2</sub> получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR (Япония) с разрешающей способностью 0,1 нм. Перед исследованием 0,1 г образца помещали в 30 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и обрабатывали ультразвуком в течение 300 сек. Каплю полученной смеси помещали на покрытую углеродом медную сетку для ПЭМ и сушили в течение 1 ч. Размер частиц определяли, как максимальный линейный размер. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам статистическим методом обрабатывали данные по 200-250 частицам. Идентификацию химического состава частиц и поверхности образцов проводили с помощью ЭДА на приборе JED–2300 (Япония). Для расчета межплоскостных расстояний в структурах, видимых на микрофотографиях ПЭМ высокого разрешения, использовали паттерны электронной дифракции, получаемые с помощью Фурье-преобразования в программе ImajeJ.

### 2.3.6 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (ELNES)

Для определения электронного состояния атомов Се и Pr в образце  $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$  использовали спектры «белых» линий  $M_{4,5}$  церия и празеодима, которые были получены выделением сигнала путем интерполяции «фоновой» составляющей экспоненциальной функцией. Соотношение валентных состояний  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  и  $Pr^{4+}/Pr^{3+}$  определяли по отношению ширин на полувысоте пиков (FWHM)  $M_4$  и  $M_5$  церия и празеодима [445, 446].
#### 2.3.7 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ISP-MS)

Определение количества нанесенной фазы проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ISP-MS X series2 (Thermo Scientific, США). Навеску катализатора массой 100 мг растворяли в 5 мл царской водки при температуре 80° С, затем разбавляли дистиллированной водой до 25 мл, и полученный раствор анализировали. Исследования проведены на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева.

#### 2.3.8 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического Al K<sub>a</sub> 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<sup>-8</sup> Торр. Проведенная предварительно калибровка шкалы энергии спектрометра отвечала следующим значениям пиков стандартных образцов (очищенных ионным распылением поверхностей металлов): Au 4f<sub>7/2</sub> – 83,96 эВ, Cu 2p<sub>3/2</sub> – 932,62 эВ, 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 С-С, Н, выделенному в спектре С 1s, которому была приписана энергия 285,0 эВ. Вычитание фона неупругих потерь энергии электронов проводилось по методу Ширли. Расчет концентраций элементов проводился с учетом функции пропускания спектрометра и коэффициентов элементной чувствительности с применением программного обеспечения спектрометра.

#### 2.3.9 Метод низкотемпературной адсорбции 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 °C в течение 4 ч и давлении 50-100 мТорр. Удельную поверхность рассчитывали по методу Брунауэра-Эммета-Тейлора, распределение пор по размерам – методом Баррета-Джойнера-Халенды.

## 2.3.10 Исследование каталитической активности в реакциях окисления СО и метана

Каталитическую активность образцов исследовали в реакции окисления CO и CH<sub>4</sub> проточным методом. Для этого в U-образный кварцевый реактор загружали навеску катализатора, смешанную с кварцем для предотвращения перегрева катализатора. Затем производили нагрев до необходимой температуры и пропускали через реактор газовую смесь. Исследование каталитической активности в реакции окисления CO проводили на модельных смесях: CO – 1 и 3,6 об.%; O<sub>2</sub> – 8 об.%; N<sub>2</sub> – баланс (OAO «Линде Газ Рус»). Масса катализатора составляла 0,3 и 1 г. Объемная скорость газовой смеси составляла 1800, 3600 и 10000 ч<sup>-</sup>. Активность в реакции полной конверсии метана исследовали на модельной смеси: CH<sub>4</sub> – 1 об.%; O<sub>2</sub> – 8 об.%; N<sub>2</sub> – баланс (OAO «Линде Газ Рус»), масса навески – 1 г. Для исследования каталитической активности образцов M/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-6</sub>, где M – Pt, Pd, Ru, использовали модельную газовую смесь: CH<sub>4</sub> – 1,4 об. %; CO -1,8 об.%, O<sub>2</sub> – 8 об.%; N<sub>2</sub> – баланс (OAO «Линде Газ Рус»), объем катализатора – 1 см<sup>3</sup>.

Эксперименты проводили при скорости подачи реагентов 60 мл/мин в интервале температур от 20 до 700°С. Концентрацию компонентов газовой смеси (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O) измеряли методом газовой хроматографии на приборе CHROM-5 (CHROM, Чехия). Разделение проводили на колонках с молекулярными ситами NaX (l = 2.5 м, d = 3мм) и паропак (l = 5 м, d = 2мм). Для регистрации сигнала использовали детектор по теплопроводности. Расчет хроматограмм осуществлялся с помощью пакета программ «Экохром».

Конверсию CO ( $\alpha_{CO}$ ) и CH<sub>4</sub> ( $\alpha_{CH}$ ) рассчитывали по уравнению (2.1):  $\alpha_{CO/CH} = ([C]_0 - [C]) \times [C]_0^{-1},$  (2.1)

где  $[C]_0$  – концентрация CO или метана в исходной газовой смеси (об.%), [C] – концентрация CO или метана в смеси на выходе из реактора (об.%).

Активность катализаторов оценивали по температурам 50%- и 90%-ой конверсии СО и метана.

## 2.3.11 Определение каталитической активности в реакции окисления сажи методом ТГ/ДСК

Каталитическую активность окисления сажи определяли с помощью синхронного термоанализатора STD Q600 (TA Instruments, США). В качестве модельного материала использовали угольную чернь (N330, Degussa) с содержанием углерода не менее 97 мас.%.

Исследуемые образцы аккуратно перемешивали с навеской сажи в массовом соотношении 1:10, создавая таким образом условия «слабого» контакта, аккуратно переносили в корундовые тигли и затем помещали в анализатор.

Определение каталитической активности проводили в потоке воздуха (100 мл/мин) в интервале температур от 20 до 1000°С при скорости нагрева 5°С/мин. В качестве меры каталитической активности использовали характеристические температуры:  $T_{HA4}$ ,  $T_{MAX}$  и  $T_{KOH}$ , которые определяли на основании кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Значения  $T_{HA4}$  и  $T_{KOH}$  определены при dm/dt = 0,01%°С величины теплового потока, величина  $T_{MAX}$  – максимум кривой ДСК, соответствующая максимальной скорости окисления сажи.

# 2.3.12 Исследование каталитической активности высокопористого ячеистого катализатора (ВПЯК) в реакции восстановления NO

Каталитическую активность образцов исследовали проточным методом в межкафедральной лаборатории гетерогенного катализа РХТУ им. Д.И. Менделеева. Схема лабораторной установки приведена на рисунке 2.1. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%.): оксид углерода (II) – 0,2; оксид азота (II) – 0,2; азот – баланс. Измерение концентраций оксида углерода (II) и оксида азота (II) проводили с помощью газоанализатора КАСКАД-Н 41.2. Испытания проводили при объемной скорости газовой смеси 13500 ч<sup>-1</sup>, расход газовой смеси контролировался с помощью расходомеров «Bronkhorst High-Tech».Такая скорость потока подбиралась исходя из соображений сравнения с реальными условиями. Регулировку температуры осуществляли при помощи лабораторного автотрансформатора (ЛАТР).

Степень конверсии оксида углерода (II) α рассчитывали по формуле (2.2):

$$\alpha = \frac{[CO]_{HCX} - [CO]_{TEK}}{[CO]_{HCX}} \cdot 100\%, \qquad (2.2)$$

где [CO]<sub>исх</sub> – начальная концентрация СО в исходной смеси, об.%, [CO]<sub>тек</sub> – текущая концентрация СО, об.%.

Степень конверсии оксида азота (II) α рассчитывали по формуле (2.3):

$$\alpha = \frac{[NO]_{HCX} - [NO]_{TEK}}{[NO]_{HCX}} \cdot 100\%, \qquad (2.3)$$

где [NO]<sub>исх</sub> – начальная концентрация NO в исходной смеси, об.%, [NO]<sub>исх</sub> – текущая концентрация NO, об.%.



Рисунок 2.1 – Схема проточной установки по исследованию каталитической активности систем MeO<sub>x</sub>/BПЯМ: 1 - баллон с исходной газовой смесью, 2 - ЛАТР, 3 - расходомер, 4 - газоанализатор, 5 - нагревательные элементы, 6 - регулятор температуры, 7 - катализатор на основе ВПЯН, 8 - регулятор расхода газовой смеси

### 2.3.13 Определение коэффициента фильтрации осадка

Для определения коэффициента фильтрации естественно уплотненного осадка использовали обобщенную формулу Дарси (2.4):

$$Q = K_{\phi} \cdot S \cdot \frac{H}{l} \cdot \tau , \qquad (2.4)$$

где Q – объем фильтрата, см<sup>3</sup>;  $K_{\phi}$  – коэффициент фильтрации, см/с; S – поверхность осадка, см<sup>2</sup>; H – разрежение, мм вод. ст.; l – толщина слоя осадка, см;  $\tau$  – продолжительность фильтрации, с [447].

## Глава 3 НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

## 3.1 Влияние дисперсных и текстурных характеристик диоксида церия на его каталитические свойства в реакции окисления СО

Наиболее распространенным методом синтеза высокодисперсных оксидов металлов, позволяющий контролировать дисперсные характеристики получаемого продукта, является осаждение малорастворимых соединений с их последующей термической обработкой. Морфологические особенности, текстурные и дисперсные характеристики получаемых соединений во многом определяется химической природой осадителя. В связи с этим представляет интерес проведение исследований, направленных на выяснение влияния данного фактора на каталитическую активность диоксида церия. В качестве осадителей применяли различные соединения аммония: гидроксид, гидрокарбонат, оксалат аммония, а также карбамид.

#### Гидроксидный метод синтеза диоксида церия

Проведенные ПЭМ исследования диоксида церия, синтезированного с применением гидроксида аммония, показали, что частицы образца агломерированы в плотные структуры размером 6-7 мкм, состоящие из частиц сферической формы, средний размер которых составляет 12±2 нм (рисунок 3.1).

Изотермы адсорбции-десорбции азота синтезированного образца согласно классификации IUPAC соответствуют типу изотерм H1, которые характеризуются наличием капиллярно-конденсационного гистерезиса, что является типичным для агломератов сферических частиц – глобул, имеющих примерно одинаковый размер (рисунок 3.2). Удельная поверхность исследованного материала составляет 56 м<sup>2</sup>/г. Суммарный объем пор составляет 0,085 см<sup>3</sup>/г.



Рисунок 3.1 – Микрофотографии ПЭМ частиц диоксида церия, синтезированного гидроксидным методом



Рисунок 3.2 – Изотерма адсорбции – десорбции N<sub>2</sub> образца диоксида церия, синтезированного гидроксидным методом в водной среде

Для снижения агломерации частиц и повышения дисперсности синтез диоксида церия проводили в водно-органической среде с использованием в качестве растворителей этанола или изопропанола [19]. Согласно результатам, проведенных ПЭМ исследований, наблюдается уменьшение среднего размера частиц до 8±2 нм, что является следствием снижения агломерации частиц в процессе осаждения и последующей термической обработки (рисунок 3.3).

Синтезированный образец обладает развитой мезопористой структурой, о чем свидетельствует наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса (рисунок 3.4). Удельная поверхность составляет 65 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор - 0,153 см<sup>3</sup>/г, что выше по сравнению с аналогичными характеристиками диоксида церия, синтезированного гидроксидным методом.



Рисунок 3.3 – Микрофотография ПЭМ диоксида церия, синтезированного гидроксидным методом (водно-изопропанольная среда)



Рисунок 3.4 – Изотерма адсорбции – десорбции N<sub>2</sub> образца диоксида церия, синтезированного гидроксидным методом в водно-изопропанольной среде

Снижения агломерации добиться процесса можно также путем использования в качестве промывочных жидкостей этанола или изопропанола. В данном случае на стадии сушки происходит формирование более пористой структуры. Так, замена воды на этанол на стадии фильтрования гидроксида церия (III) приводит к образованию пористой структуры диоксида церия (рисунок 3.5, а, б). По данным СЭМ происходит формирование однородных по размеру частиц, которых составляет 0,3 Удельная размер МКМ. поверхность материала увеличивается до 65 м<sup>2</sup>/г.

Проведение сушки осажденного гидроксида церия (III) в сверхкритических условиях в среде диоксида углерода (температура 50°С, давление <150 атм, продолжительность 6 часов, расход CO<sub>2</sub> – 0,01 мл/мин) позволяет значительно снизить агломерационные процессы, возникающие в процессе синтеза диоксида церия, о чем свидетельствуют результаты проведенных СЭМ-исследований. Частицы диоксида церия имеют размер 0,20-0,25 мкм и обладают однородным распределением по размерам.



Рисунок 3.5 – Микрофотография СЭМ образцов диоксида церия:

а) синтез в водной среде; б) промывка осадка этанолом; в) сушка в сверхкритических условиях

На рисунке 3.6 представлена изотерма адсорбции-десорбции азота образца диоксида церия, сушка которого проводилась в субкритических условиях. Форма петли гистерезиса данного образца, согласно классификации IUPAC, соответствует типу H3, характерному для адсорбентов с плоскопараллельными частицами. Сопоставительный анализ с данными для диоксида церия, синтезированного в водной среде, указывает на изменение формы петли гистерезиса, что, по-видимому, связано с изменением текстуры материала в результате изменений условий сушки, что приводит к образованию более пористой структуры. В результате этого удельная поверхность возрастает с 56 до 88 м<sup>2</sup>/г. Суммарный объем пор составляет 0,273 см<sup>3</sup>/г против 0,085 см<sup>3</sup>/г для чистого диоксида церия.



Рисунок 3.6 – Изотерма адсорбции-десорбции азота образца диоксида церия, (сушка сверхкритических условиях в среде диоксида углерода)

## Синтез диоксида церия с применением пероксида водорода (пероксидный метод)

Привлекательным является метод получения диоксида церия с использованием перекиси водорода. В данном случае образуется осадок, который отличие OT гидроксида церия (III) легко фильтруется, что является В положительным моментом с точки зрения упрощения технологии получения.

На микрофотографиях ПЭМ синтезированных образцов наблюдается также сильно выраженная агломерация частиц (рисунок 3.7). Средний размер частиц составляет 10-15 нм. Наблюдаемое увеличение размера частиц, очевидно, связано с изменением химизма процесса. Вышерассмотренные методы получения предусматривают применение в качестве осадителя гидроксида аммония, что приводит к образованию гидроксида церия (III). В то время как при использовании для осаждения смеси  $NH_4OH+H_2O_2$  происходит образование пероксидных соединений -  $Ce(OOH)(OH)_3 \cdot xH_2O$ , что сопровождается разрушением оловых и гидроксидных мостиков, образующихся между частицами, и приводит к формированию продукта с иными дисперсными характеристиками в отличие от материала, полученного гидроксидным методом.

Изотерма адсорбции-десорбции азота синтезированного образца соответствует по классификации IUPAC типу H3 (рисунок 3.8). Удельная поверхность синтезированного материала составляет 63 м<sup>2</sup>/г, общая пористость – 0,098 см<sup>3</sup>/г.

#### Гомогенное осаждение

Применение метода гомогенного осаждения позволяет получать материалы, имеющие хорошо сформированную структуру, состоящих из капсулообразных агломератов, имеющих размер около 7-8 мкм. (рисунок 3.9).

На рисунке 3.10 представлена изотерма адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> синтезированного материала, относящаяся к типу H1, согласно классификации IUPAC. Удельную поверхность составляет 61 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор - 0,122 см<sup>3</sup>/г



Рисунок 3.7 - Снимок ПЭМ образца диоксида церия, синтезированного пероксидным методом



Рисунок 3.8 – Изотерма адсорбции-десорбции азота диоксида церия (пероксидный метод)





Рисунок 3.9 – Микрофотография СЭМ образца диоксида церия, синтезированного методом гомогенного осаждения

Существенным недостатком рассматриваемого метода является низкий выход (~70%), высокий расход гидрализующего агента - карбамида, необходимого для достижения высокой скорости осаждения.



Рисунок 3.10 – Изотерма адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> диоксида церия, синтезированного методом гомогенного осаждения

#### Карбонатный метод

Использование в качестве осадителя гидрокарбоната аммония позволяет получать хорошо фильтруемые осадки, при термолизе которых образуются материалы с высокой удельной поверхностью и развитой пористостью. Вышеперечисленные факторы являются преимуществами данного метода. Исследование морфологии образцов CeO<sub>2</sub>, синтезированного по данной технологии, показало, что частицы данного образца имеют сформированную пластинчатую структуру. В этом случае не наблюдается сильно выраженной агломерации, присущей вышерассмотренным структурам. На СЭМ-снимках можно выделить частицы пластинчатой формы размером 25 мкм, состоящие из мелких частиц размером 5 мкм (рисунок 3.11).



Рисунок 3.11 – Микрофотография СЭМ образца диоксида церия, синтезированного карбонатным методом

Для синтезированных образцов характерно наличие развитой поверхности. В данном случае удельная поверхность составляет 112 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор – 0,131 см<sup>3</sup>/г.

#### Оксалатный метод

Привлекательным является оксалатный метод: в процессе синтеза образуются легко фильтруемые осадки оксалата церия. Согласно данным СЭМ, частицы материала имеют ярко-выраженную пластинчатую форму. Средний размер частиц составляет 8-10 мкм (рисунок 3.12).

По текстурным характеристикам диоксид церия, полученный данным методом, имеет близкие величины удельной поверхности и пористости, что обусловлено схожестью морфологии частиц. Удельная поверхность диоксида церия, синтезированного оксалатным методом, составляет 29 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор – 0,062 см<sup>3</sup>/г.



Рисунок 3.12 – Микрофотография СЭМ образца диоксида церия, синтезированного оксалатным методом

#### Синтез диоксида церия методом глицин-нитратного сжигания

Метод глицин-нитратного разложения позволяет снизить агломерацию частиц, которая присуща большинству нанодисперсных систем [437].

Форма петли гистерезиса изотерма адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> образца имеет, согласно классификации IUPAC, соответствует типу H3 (рисунок 3.13). Однако величина удельной поверхности в данном случае невелика и составляет 31,4 м<sup>2</sup>/г, что значительно меньше, чем для диоксида церия, полученного методом осаждения с последующим гидролизом, поэтому для проведения дальнейших исследований рассматриваться не будет.



Рисунок 3.13 – Изотерма адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> диоксида церия, синтезированного методом глицин-нитратного сжигания

## Исследование каталитических свойств диоксида церия различной морфологии

Наиболее высокой каталитической активностью в реакции окисления СО обладают образцы, синтезированные карбонатным и оксалатным методами, что обусловлено наличием высокой удельной поверхности и развитой пористой структуры (таблица 3.1).

Более низкая каталитическая активность материалов, синтезированных по гидроксидному методу, очевидно, связана с образованием более плотной структуры, формирующейся на стадии синтеза и последующей термической обработки: сушки и прокаливания. Проведение процесса в водно-изопропанольной среде позволяет существенно снизить агломерацию, что в свою очередь способствует повышению каталитической активности. Так, температуры T<sub>50%</sub> и T<sub>90%</sub> составляют 162°C и 310°C, что по значениям очень близко к аналогичным параметрам для материалов, синтезированным карбонатным способом.

Осадитель	Морфология частиц	S <sub>уд,</sub> м <sup>2</sup> /г	$\mathbf{V}_{\Sigma}$ , см $^{3}/\Gamma$	D <sub>пор</sub> , нм	Температура окисления СО, Т,	
					°C	
					T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>
NH4OH	Сферическая	56	0,085	3,8	178	360
NH <sub>4</sub> OH <sup>*</sup>	Сферическая	65	0,153	3,6	162	310
NH <sub>4</sub> OH**	Сферическая	88	0,273	3,6	185	365
NH <sub>4</sub> OH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Сферическая	63	0,098	3,6	165	315
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	Сферическая	61	0,122	4,0	170	325
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Пластины	112	0,131	4,0	160	305
$(NH_4)_2C_2O_4$	Пластины	29	0,062	4,1	200	343

Таблица 3.1 – Текстурные характеристики и каталитическая активность синтезированного диоксида церия

\* - сушка в сверхкритических условиях, \*\*- водно-спиртовая среда

Условия проведения каталитических измерений: состав смеси: CO – 1,0 об.%, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость  $\omega$  10000 ч<sup>-1</sup>

Более низкая каталитическая активность наблюдалась для образца, сушка которого проводилась в сверхкритических условиях в атмосфере диоксида углерода. По-видимому, снижение активности образца, несмотря на развитую пористую поверхность, может быть связано с блокировкой активных центров окисления СО, которые возникают в результате образования прочных карбонатных структур.

## 3.2 Влияние химической предыстории CeO<sub>2</sub> на каталитические свойства Pd/CeO<sub>2</sub> в реакции окисления CO

Как известно, химическая предыстория носителя во многом определяет активность свойства нанесенных катализаторов. Способ синтеза оказывает непосредственное влияние на текстурные, дисперсные характеристики материала, что влияет на распределение активного компонента на поверхности носителя.

Изучение фазового состава материалов, проведенное методом рентгеновской дифракции, показало, что синтезированные образцы являются однофазными рефлексы (рисунок 3.14). Для каждого образца фазы соответствуют кристаллической решетке CeO<sub>2</sub> (Fm3m). Параметр кристаллической решетки для образцов Pd/CeO<sub>2</sub> составляет 5,4163 Å, что практически соответствует таковому для чистого диоксида церия (5,4151 Å). Отсутствие рефлексов, относящихся к металлическому палладию или к его соединениям, обусловлено ограниченностью метода, связанную с недостаточно высоким содержанием в составе каталитической системы.



Рисунок 3.14 – Дифрактограмма образца Pd/CeO2

Согласно данным ЭДА катализаторы содержат 1 мас.% Рd в пересчете на металл (рисунок 3.15), что соответствует заданному содержанию. В таблице 3.2. представлены результаты определения содержания нанесенного компонента для других катализаторов.

Исследования, проведенные методом ПЭМ, показали, что после импрегнирования ацетилацетоната палладия (II) и последующей термической обработки не наблюдается изменений габитуса и размеров частиц катализатора.

На поверхности частиц диоксида церия не идентифицированы частицы нанесенного компонента, что, возможно, является следствием образования поверхностных наноструктур [20, 92, 259].



Рисунок 3.15 – Спектр ЭДА катализатора Pd/CeO2

Таблица 3.2 – Удельная поверхность и каталитическая активность образцов Pd/CeO<sub>2</sub> в реакции окисления CO

	Содержание	Удельная	Температура		pa
Осадитель	Рd, мас.%	поверхность,	окисления СО, °С		⊃, °C
		$\mathbf{S}_{\mathrm{yd}},\ \mathrm{M}^2/\Gamma$	T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>
NH <sub>4</sub> OH	1,07	56	30	60	98
NH <sub>4</sub> OH <sup>*</sup>	1,06	65	28	56	84
$NH_4OH + H_2O_2$	1,05	63	33	58	90
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	0,92	61	37	59	95
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,06	112	28	48	91

\*- водно-спиртовая среда

Условия измерения активности: состав смеси: CO – 1,0 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость  $\omega$  10000 ч<sup>-</sup>

Как следует из анализа результатов исследования каталитической активности синтезированных образцов, все материалы демонстрируют высокую активность (таблица 3.2). Наиболее активным является композиция, носитель которой был получен гидроксидным методом в водно-изопропанольной среде (рисунок 3.16). Исходя из этого данный материал был выбран в качестве модельного объекта для проведения дальнейших исследований.



Рисунок 3.16 – Зависимость конверсии СО от температуры в присутствии катализатора 1% Pd/CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> синтезирован гидроксидным методом в водноизопропанольной среде). Условия эксперимента: состав смеси: CO – 1,0 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость 10000 ч<sup>-</sup>

Кажущаяся энергия активации процесса составляет 50 кДж/моль (рисунок 3.17).



Рисунок 3.17 - Зависимость ln k = f (1/T) для процесса окисления CO на катализаторе Pd/CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> синтезирован гидроксидным методом в водно-изопропанольной среде)

## 3.3 Влияние γ- излучения на свойства нанодисперсного катализатора Pd/CeO<sub>2</sub> в реакции низкотемпературного окисления CO

Одним из способов повышения активности является модифицирование поверхности катализатора путем воздействия ионизирующего излучения, что обусловлено образованием дефектов различной природы, изменением зарядового состава или дисперсности нанесенного активного компонента [370, 445]. В связи с этим представляет интерес изучение влияния воздействия ионизирующего облучения на состояние приповерхностного слоя Pd/CeO<sub>2</sub> и его каталитические свойства в реакции низкотемпературной конверсии СО.

Результаты измерения каталитической активности образцов, содержащих 0,5 мас.% Pd/CeO<sub>2</sub> (по данным ЭДА) показали, что для рассматриваемых материалов характерно проявление достаточно высокой каталитической активности (рисунок 3.18).



Рисунок 3.18 – Зависимость степени конверсии СО от температуры окисления на катализаторах 0,5% Pd/CeO<sub>2</sub>: 1 –15 кГр, 2 –доза облучения 30 кГр, 3 – необлученный. Условия измерения активности: состав смеси: CO – 1,0 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об. %, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость 10000 ч<sup>-1</sup>

Первые заметные изменения ( $T_{10\%}$ ) наблюдаются уже при температурах около 50°С. Наибольшей активностью обладает образец 2, поглощенная доза облучения которого составляет 15 кГр:  $T_{50\%}$  - 60°С,  $T_{90\%}$  - 87 °С. Близкую по величине активность проявляет катализатор 3, имеющий поглощенную дозу облучения 30 кГр:  $T_{50\%}$  - 68°С,  $T_{90\%}$  - 98°С. Наименьшая активность характерна для образца 1, не подвернутого облучению:  $T_{50\%}$  - 75°С,  $T_{90\%}$  - 112 °С. На рисунке 3.19 представлена зависимость ln k = f(1/T) для синтезированных катализаторов. В результате воздействия ионизирующего излучения наблюдается снижение кажущейся энергии активации до 59-62 кДж/моль по сравнению с необлученным образцом (83 кДж/моль).

Таблица 3.3 - Влияние воздействия ионизирующего излучения на каталитические свойства образцов 0,5% Pd/CeO<sub>2</sub>

Номер	Доза	Содержание	Темпе	ратура оки	Энергия	
образца	облучения,	Pd, мас.%	монооксида углерода, Т, <sup>0</sup> С			активации
	D, кГр		10%	50%	90%	Е <sub>акт</sub> , кДж/моль
1	-	0,51	51	75	112	83
2	15	0,50	40	60	86	59
3	30	0,49	45	68	98	62



Рисунок 3.19 – Зависимость ln k = f (1/T) для каталитического окисления CO на композициях 0,5 мас.% Pd/CeO<sub>2</sub>, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения: 1 –15 кГр, 2 –30 кГр, 3 – необлученный

Анализ электронного профиля поверхностного слоя синтезированных катализаторов, проведенные методом РФЭС, показал следующее.

Спектры Се 3*d* образцов, представленные на рисунке 3.20, соответствуют о преимущественном состоянии Ce<sup>4+</sup>, о чем свидетельствует наличие пиков с  $E_{cB}$  882,03 и 916,4 эВ и соотношение их интенсивностей. Сопоставительный анализ спектров Се 3*d* указывает на неизменность электронного состояния церия, несмотря на воздействие ионизирующего излучения.

Ce 3d



Рисунок 3.20 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения образцов Се 3d катализаторов 0,5% Pd/CeO<sub>2</sub>, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения: 1 – необлученный, 2 –15 кГр, 3 – 30 кГр

На спектрах Pd 3*d* наблюдается присутствие двух пиков: 337,49 и 342,75 эВ, характерных для электронного состояния Pd<sup>2+</sup>, входящего в состав поверхностного твердого раствора Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>1- $\delta$ </sub> (рисунок 3.21) [20, 306, 450]. Состояние палладия остается неизменным даже после воздействия ионизирующего излучения. Следует отметить, что результаты проведенного эксперимента коррелируют с данными

авторов [451], изучавших влияние облучения на электронное состояние нанесенного компонента в катализаторах Pd/C, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub>.



Рисунок 3.21 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения образцов Pd 3d катализаторов 0,5% Pd/CeO<sub>2</sub>, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения: 1 – необлученный, 2 –15 кГр, 3 – 30 кГр

Влияние у- облучения на свойства синтезированных катализаторов можно проследить на спектрах O1s, представленных на рисунке 3.22. Так, для спектров катализаторов 1–3 характерно наличие пика с широким плечом, что указывает на присутствие нескольких состояний кислорода. В результате деконволюции выделены пять компонент: 529; 530,14; 531,42; 532,92; 534,54 эВ (таблица 3.4). Основная компонента Е<sub>св</sub> 529 эВ принадлежит связи Се-О, соответствующая [20, 128. 447. 448]. Слабосвязанные решеточному кислороду формы поверхностного кислорода можно представить следующим образом: кислород, связанный с анионными вакансиями, O<sub>v</sub> (E<sub>св</sub> ~ 530,4 эВ), активированные формы кислорода, образующиеся в результате взаимодействия анионных вакансий с

молекулярным кислородом,  $O_2^{2-}(E_{cB} \sim 531,4 \text{ эB}), O_2^{--}(E_{cB} \sim 532,9 \text{ эB})$  и адсорбированная вода ( $E_{cB} \sim 534,5 \text{ эB}$ ) [449].

На гистограмме (рисунок 3.23) представлено изменение содержания слабосвязанной формы кислорода О<sub>V</sub> при воздействии ионизирующего излучения. Для необлученного образца содержание кислорода O<sub>V</sub> составляет 9 %. В то время как для катализатора, поглощенная доза облучения которого составляет 15 кГр, -20 %, а для образца 3 при поглощенной дозе 30 кГр – 14 %. Наблюдаемое различие, вероятно, обусловлено тем, что под воздействием излучения происходит разрыв связи [-Се-О-Се-] с образованием терминального кислорода и образования анионных вакансий, приводящих к возникновению поверхностных форм кислорода. Отмечено наличие четкой корреляции с каталитической активностью. Так, температура 90%-ной конверсии СО имеет минимальное значение для катализатора 2, в котором содержание O<sub>V</sub> максимально. В то время как, наоборот, максимальная температура 90%-ной конверсии характерна для необлученного катализатора, содержащего минимальное количество O<sub>S</sub>. Снижение концентрации O<sub>S</sub> для катализатора 3, вероятно, обусловлено так называемой «ассоциацией дефектов» при увеличении дозы [378].



Рисунок 3.22 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения образцов О 1s катализаторов 0,5% Pd/CeO<sub>2</sub>, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения: 1 – необлученный, 2 –30 кГр, 3 –15кГр

Таблица 3.4 - Результаты деконволюции рентгеновских фотоэлектронных спектров O1s катализаторов 0,5% Pd/CeO<sub>2</sub>, подвергнутых воздействию γ-излучения

Номер	Доза	Разложение на компоненты спектра O 1s, E <sub>св</sub> , эВ				
образца	облучения, D, кГр	O <sup>2-</sup> , %	O <sub>v</sub> , %	02-,%	$0_{2}^{-}, \%$	H <sub>2</sub> O, %
1	-	67	9	17	5	2
2	15	55	20	26	6	3
3	30	59	14	16	7	4



Рисунок 3.23 – Содержание O<sub>V</sub> и температура 90%-ной конверсии Т<sub>90%</sub> для образцов 0,5% Pd/CeO<sub>2</sub>, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения: 1 – необлученный, 2 –15 кГр, 3 – 30 кГр

Проведенные исследования констатируют ключевую роль слабосвязанных форм кислорода при окислении СО на композициях Pd/CeO<sub>2</sub>. Наиболее вероятным является реализация механизма Марса-Ван-Кревелена, предполагающим процессы окисления и реокисления поверхностности катализатора с участием анионных вакансий (рисунок 3.24).



Рисунок 3.24 - Механизм окисления СО на поверхностной наноструктуре Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>1-δ</sub>

Вероятно, что окисление CO на наноструктуре  $Pd_xCe_{1-x}O_{1-\delta}$  протекает посредством адсорбции молекулы CO на атоме Pd<sup>2+</sup> с образованием поверхностных карбонилов (Pd...CO). Интермедиат взаимодействует с решеточным кислородом с образованием молекулы СО<sub>2</sub> и анионной вакансии, появление которой приводит к восстановлению ионов Ce<sup>4+</sup> до состояния Ce<sup>3+</sup>. Восполнение утраченного кислорода происходит за счет адсорбции молекулярного кислорода через адсорбционных образование заряженных форм кислорода. Наличие на слабосвязанных форм кислорода, обладающих поверхности высокой подвижностью, приводит к облегчению процесса окисления СО.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о положительном влиянии воздействия потоком укоренных электронов на каталитические свойства Pd/CeO<sub>2</sub> в реакции низкотемпературного окисления CO. Воздействие ионизирующего облучения приводит к увеличению содержания слабосвязанных поверхностных форм кислорода во многом определяющего кинетику окисления в низкотемпературной области.

#### 3.4 Синтез биметаллических катализаторов M-Pd/CeO<sub>2</sub>, где M - Pt, Ag

Одним из путей повышения активности, селективности и стабильности монометаллических катализаторов является использование биметаллических систем, несомненным преимуществом которых является высокая каталитическая активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическим компонентом [342, 458-460].

## 3.4.1 Исследование каталитической активности Pt/CeO<sub>2</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub> и Pt-Pd/CeO<sub>2</sub>

Исследована активность катализаторов Pt/CeO<sub>2</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub> и Pt-Pd/CeO<sub>2</sub>, носитель в которых синтезирован гидроксидным методом в водноизопропанольной среде. Содержание активных компонентов Pt и Pd составляло 1,02 и 1,01 мас.% в пересчете на металл соответственно. В образце Pt-Pd/CeO<sub>2</sub> суммарное содержание металлов составляло 1 мас.%, при соотношении компонентов Pt:Pd  $\approx$ 1:1 (таблица 3.5).

Наибольшую каталитическую активность при относительно низких температурах в реакции окисления СО проявляет палладиевый катализатор. Образцы Pt/CeO<sub>2</sub> и Pd-Pt/CeO<sub>2</sub> показали значительно меньшую активность по сравнению с Pd/CeO<sub>2</sub>. Так, температура 50%-ной конверсии СО для Pt/CeO<sub>2</sub> составляет 198°C, а для Pd-Pt/ CeO<sub>2</sub> - 137°C.

Для исследованного биметаллического катализатора Pt-Pd/CeO<sub>2</sub> не наблюдалось ожидаемого синергетического эффекта. По-видимому, для получения биметаллических частиц Pt-Pd необходимо использование гетероядерных прекурсоров, что делает возможным образование биметаллических частиц.

Образец	Содержание активного	Температура окисления СО *,			
	компонента, мас.%	T, ℃			
		T <sub>10%</sub> , °C	T <sub>50%</sub> , °C	T <sub>90%</sub> , °C	
Pd/ CeO <sub>2</sub>	1,01	35	56	84	
Pt/ CeO <sub>2</sub>	1,02	70	198	217	
Pd-Pt/ CeO <sub>2</sub>	0,49:0,51	62	137	182	

Таблица 3.5. - Каталитическая активность Me/CeO<sub>2</sub>, где Me - Pd, Pt, Pd-Pt)

\*- состав смеси: CO – 1,0 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об. %, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость 10000 ч<sup>-</sup>.

## 3.4.2 Формирование биметаллических частиц Pd-Ag на поверхности диоксида церия

Биметаллические частицы получают путем термолиза гетероядерных прекурсоров, например, карбоксилатных комплексов [451-456]. Примером такого соединения является Pd-Ag<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>, особенности синтеза и структурная характеризация которого приведены в [363].

Катализаторы, содержащие наночастицы сплава Pd-Ag на носителе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проявляют активность в процессах селективного гидрирования алкинов [454, 457], окисления CO [458, 463], каталитического восстановления N<sub>2</sub>O моноксидом углерода [459], селективного восстановления NO<sub>x</sub> пропаном [460] и т.д.

Во многом свойства биметаллических наночастиц определяются природой носителя, в частности состоянием поверхности, природой и концентрацией дефектов. В связи с этим представляет интерес применения в качестве носителя диоксида церия, который широко используется в области окислительного катализа благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам: редокс-переход, кислородонакопительная емкость, улучшение диспергируемости активного компонента.

Синтез частиц Pd-Ag на поверхности CeO<sub>2</sub> проводили путем термолиза предварительно импрегнированного гетероядерного карбоксилатного комплекса

Pd-Ag<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>. Для выяснения факторов, влияющих на процесс формирования биметаллических частиц на поверхности CeO<sub>2</sub>, термолиз нанесенного компонента проводили в газовых средах различной химической природы: окислительной (воздух), инертной (азот), восстановительной (Ar + H<sub>2</sub> (10 об.%)). В дальнейшем будут использованы обозначения образцов Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>), Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) и Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) соответственно.

На рентгенограммах образцов Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> присутствует набор рефлексов при 28,5; 33,1; 47,5; 56,3; 59,1; 69,4; 76,7 и 79,1°, которые соответствуют граням (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) и (420) фазы CeO<sub>2</sub> (JSPDS № 81-0792). Отсутствие на дифрактограммах катализаторов рефлексов от фаз палладия и серебра обусловлено высокой дисперсностью нанесенных частиц металлов и/или относительно низким содержанием металлов в композиции [92].

Проведенное картирование поверхности ПЭМ-ЭДА образца Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) показало, что частицы нанесенного компонента равномерно нанесены на поверхности (рисунок 3.25).

Частица нанесенного активного компонента на поверхности диоксида церия представляет собой биметаллическую композицию, состоящую из палладия и серебра (рисунок 3.26). Серые структуры на микрофотографии ПЭМ низкого разрешения, принадлежат диоксиду церия, а темные – палладию и серебру в отношении близком к 1:1.

Типичная микрофотография ПЭМ-ВР образца приведена на рисунке 3.26 а. Значительная часть поверхности представлена кристаллическими структурами с межплоскостным расстоянием d (3,10 Å), что соответствует значению для грани (111) CeO<sub>2</sub>. На поверхности CeO<sub>2</sub> присутствуют единичные биметаллические частицы, которые представляют собой темные структуры с линейным размером порядка 10 нм.


Рисунок 3.25 – Картирование ПЭМ-ЭДА поверхности образца Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>)

На поверхности биметаллических частиц можно выделить грань с межплоскостным расстоянием *d*, равным 2.31 Å. Согласно расчету параметра

решетки *а* для частицы Pd-Ag по формуле:  $a = 2.31 \text{ Å} \times (1^2 + 1^2 + 1^2)^{1/2}$  полученное значение составляет 3.98 Å. Эта величина является промежуточной между параметрами решетки палладия (3.89 Å) и серебра (4.08 Å). Полученный результат указывает на формирование в катализаторе частиц наносплава Pd-Ag.

Оценка содержания металлов в частицах, в соответствии с правилом Вегарда, позволяет определить соотношение компонентов как Pd:Ag = 45:55, что подтверждают данные ЭДА (рисунок 3.26, б). С помощью выборки ЭДА из 120 частиц, полученных на микрофотографиях ПЭМ-ВР, установлено, что содержание Pd-Ag частиц составляет 80% (таблица 3.6). Частицы наносплава Pd-Ag имеют узкое, мономодальное распределение по размерам, средний размер которых составляет 10±2 нм (рисунок 3.27).

Полученные результаты о фазовом составе и дисперсности синтезированных биметаллических частиц наносплава Pd-Ag на носителе CeO<sub>2</sub> находятся в корреляции со структурными параметрами биметаллических частиц, полученных в работе Козициной и др. [326], в которой представлены результаты исследования структурных свойств частиц, полученных термолизом индивидуального комплекса Pd-Ag<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>.

Морфология восстановленного образца Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) близка к таковой для Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) (рисунок 3.28). Содержание частиц наносплава Pd-Ag с отношением Pd:Ag  $\approx$  1:1 в образце Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) равно 76% (таблица 3.6). Средний размер частиц наносплава Pd-Ag равен 11±2 нм (рисунок 3.29).

Частицы наносплава Pd-Ag с отношением Pd:Ag=1:1 присутствуют и в образце Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>). В образцах, полученных при нагреве Pd-Ag<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> в среде азота или водорода, частицы Pd-Ag располагаются исключительно на поверхности CeO<sub>2</sub> (рисунок 3.30, а).



Рисунок 3.26 – (а) Микрофотография ПЭМ образца Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>); (б) Спектр ЭДА для Pd-Ag частицы



Рисунок 3.27 – Распределение по размерам частиц наносплава Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>)

Образец	[Pd],	[Ag],	S <sub>уд</sub> ,	d <sub>πop</sub> ,	[Pd-Ag],	L(Pd-Ag),
Образец	вес.%	вес.%	$M^2/\Gamma$	НМ	%	НМ
CeO <sub>2</sub>	-	-	56	3-10	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	160	3-10	-	-
$Pd-Ag/CeO_2(N_2)$	1	1	57	3-10	80	10±2
$Pd-Ag/CeO_2 (H_2)$	1	1	54	3-10	76	11±2
$Pd-Ag/CeO_2(O_2)$	1	1	56	3-10	65	6±2
Pd/CeO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> ) *	1	-	53	3-10	-	-
Ag/CeO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> ) *	-	1	53	3-10	-	-
$Pd-Ag/Al_2O_3 (H_2) **$	1	1	162	3-10	60	8±2

Таблица 3.6 – Структура носителей и нанесенных катализаторов

\* получен пропиткой из ацетилацетоната палладия (II) и восстановлен H<sub>2</sub> при 250°C \*\* получен пропиткой из раствора нитратов Pd и Ag и восстановлен H<sub>2</sub> при 250°C по методике [438]



Рисунок 3.28 - Микрофотография ПЭМ образца Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) - нанесённые частицы выделены окружностями



Рисунок 3.29 - Распределение по размерам частиц наносплава Pd-Ag (H<sub>2</sub>)

Частицы наносплава Pd-Ag, полученные путем термолиза Pd-Ag<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub> в среде кислорода, так же находятся на поверхности носителя, но при этом значительная фракция частиц Pd-Ag покрыта тонкой пленкой из CeO<sub>2</sub> (рисунок 3.30, а, б), что согласуется с результатами, приведенными в работе [461]. Содержание частиц наносплава Pd-Ag в образце Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>) составляет 65% (таблица 3.6). Средний размер составляет 6±2 нм (рисунок 3.31), что приблизительно в два раза меньше размера частиц Pd-Ag в образцах Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) и Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>). Вероятная причина уменьшения размера Pd-Ag частиц в Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>) вызвана ростом устойчивости к спеканию на стадии прокалки малых частиц Pd-Ag покрытых пленкой носителя.



Рисунок 3.30 – (а) Микрофотография ПЭМ образца Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>) - нанесённые частицы выделены овалами;

(б) Спектр ЭДА образца Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>)





С целью исследования электронного профиля поверхности катализаторов были проведены исследования методом РФЭС.

РФЭ-спектры Ce 3d, Ag 3d и Pd 3d для образцов Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> приведены на рисунках 3.32-3.34.

На РФЭ-спектрах Се 3d образцов Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> наблюдаются спинорбитальные пики Се 3d<sub>5/2</sub> в области 875–895 эВ и Се 3d<sub>3/2</sub> в области 895–910 эВ. Помимо спин-орбитальных пиков наблюдается пик в области 916,7 эВ, который является характерной особенностью РФЭ-спектров соединений Ce<sup>4+</sup> [461].

152



Рисунок 3.32 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения образцов Се 3d



Рисунок 3.33 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения образцов Ag 3d



Рисунок 3.34 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения образцов Pd 3d

Химический состав активных фаз в катализаторах приведен в таблице 3.7.

Химический	Среда термообработки						
состав	Окислительная		Инертная		Восстановительная		
	Е <sub>св</sub> , эВ	%	Е <sub>св</sub> , эВ	%	Е <sub>св</sub> , эВ	%	
Сплав Pd-Ag	334,57	23	334,66	35	334,77	58	
кластеры Pd <sup>0</sup>	-		335,90	12	335,90	23	
PdO	336,39	49	-	-	-	-	
$Pd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$	337,65	28	337,65	43	337,75	19	

Таблица 3.7 – Результаты деконволюции спектров Pd 3d образцов Pd-Ag/CeO2

Из анализа спектров Ce 3d следует, что вне зависимости от среды термолиза нанесённого комплекса Pd-Ag<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>, для церия в биметаллических образцах – это Ce<sup>4+</sup> в составе CeO<sub>2</sub> (таблица 3.7).

Среда термолиза Pd-Ag<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub> так же не оказывает влияния на электронное состояние серебра в готовых образцах. На спектрах PФЭ спектров Ag 3d биметаллических катализаторов можно выделить пики Ag  $3d_{5/2}$  и Ag  $3d_{3/2}$  в области 367,5 эВ и 373,6 эВ, характерные для металлического серебра, что указывает на состояние Ag<sup>0</sup> [297, 460].

Проведенная деконволюция РФЭ-спектров Pd 3d образцов Pd-Ag/CeO2 позволила выделить несколько состояний палладия (рисунок 3.34). Для образцов, которых проводился В восстановительной синтез среде, содержание биметаллических частиц максимально и составляет 58% (таблица 3.7). Также наблюдается присутствие кластеров Pd<sup>0</sup> (E<sub>св</sub>= 335,0 эВ) и поверхностного твердого раствора Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> (E<sub>св</sub>= 337,65; 337,75 эВ). Материал, полученный термолизом в инертной среде, имеет иной состав приповерхностного слоя: Pd-Ag - 35 %, кластеры Pd<sup>0</sup>, Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>. Наиболее существенное отличие характерно для образца, синтез которого проводился в окислительной среде: Pd-Ag – 23%, PdO  $(E_{cB} = 336, 4 \Im B), Pd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}.$ 

Результаты РФЭС согласуются с данными ПЭМ, из которых следует, что содержание частиц сплава изменяется в ряду: Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>)  $\approx$  Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) > Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>). Наблюдаемая зависимость, по-видимому, связана с особенностями формирования частиц сплава. При разложении комплекса Pd-Ag<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub> на поверхности CeO<sub>2</sub> образуется высокая плотность атомов палладия и серебра, которые находятся в непосредственном контакте друг с другом. При термолизе в инертной и восстановительной среде происходит миграция атомов металлов друг к другу и вследствие близости ионных радиусов палладия и серебра происходит формирование биметаллических частиц.

При прокаливании в атмосфере  $O_2$  происходит окисление частиц наносплава Pd-Ag с образованием оксидных соединений  $MO_x$ , структурные параметры решетки которых сильно отличаются от металлических и образование сплава становится энергетически невыгодным. В результате частицы сплава распадаются на индивидуальные Pd- и Ag-содержащие фазы. Возникает вопрос – почему все же наблюдается образование некоторого количества частиц Pd-Ag сплава при проведении термолиза в окислительной среде? Как было отмечено ранее, значительная часть Pd-Ag частиц в составе катализатора Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>) декорирована пленкой носителя, снижающей-диффузию кислорода из атмосферы к поверхности Pd-Ag частиц и препятствующей их распаду.

В ходе разложения спектров Pd 3d установлено, что содержание оксидных форм изменяется в ряду: Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>) > Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) > Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>), что является результатом взаимодействия металл-носитель, характерным для рассматриваемых церийсодержащих композиций [20, 92, 259].

В окисленном образце отмечена высокая концентрация оксидных соединений. Меньшая, но все же измеримая концентрация оксидов палладия в образцах Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) и Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>), по-видимому, связана с окислением нанесенного палладия кислородом из решетки CeO<sub>2</sub>. На возможность такого процесса указывают работы Royer S., Гуляева P.B. и др. [92, 259].

Исследование зависимости конверсии СО (X) от температуры на синтезированных катализаторах и чистом диоксиде церия показали, что наиболее

высокие значения  $\alpha$  в области низких T (до 120°C) наблюдаются для Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) и Pd-Ag/CeO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>) (рисунок 3.35). Вследствие того, что, согласно данным ПЭМ и РФЭС, образцы Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) и Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) содержат фазы: Pd-Ag; Pd<sup>0</sup>; Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> и Ag<sup>0</sup>, которые находятся на поверхности CeO<sub>2</sub>, что приводит к формированию контактов частица-носитель.

Каталитические свойства Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) и Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) не связаны с наличием структур Ag-CeO<sub>2</sub>, т.к. катализатор сравнения Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) начинает окислять CO только при нагреве свыше  $180^{\circ}$ C.

Низкотемпературная активность Pd-Ag образцов связана с катализом на структурах  $Pd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$  - CeO<sub>2</sub>. Окисление CO на катализаторе Pd/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>), для которого характерно наличие только вышеуказанной поверхностной наноструктуры, завершается при более низких температурах ( $T_{50\%}$  - 75°C,  $T_{90\%}$  - 112°C). Увеличению активности способствует также присутствие на поверхности диоксида церия кластеров Pd<sup>0</sup>, обладающих низкотемпературной активностью в реакции окисления CO [20].



Рисунок 3.35 – Зависимость конверсии CO (X) от температуры реакции (T) на катализаторах: 1 – Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>), 2 – Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>), 3 – Pd/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>), 4 – Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>), 5 - Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>), 6– Pd/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>), 7 – CeO<sub>2</sub>

Условия измерения активности: состав смеси: CO – 1,0 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость 10000 ч<sup>-</sup>

При использовании восстановленной формы Pd/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) наблюдается более низкая каталитическая активность, чем в случае применения Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) и Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>). Наблюдаемый эффект обусловлен проявлением синергетического эффекта для катализаторов Pd/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) и Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>).

Аналогичный вывод можно получить из зависимостей логарифма конверсии CO от обратной температуры (рисунок 3.36). Зависимость ln  $\kappa = f (1/T)$  для Pd/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>), Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) и Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) носит линейный характер с близким углом наклона (рисунок 3.35). Расчет энергии активации (E<sub>a</sub>) для Pd/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>), Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) и Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) в интервале температур дает близкие величины: 39, 36 и 43 кДж/моль, соответственно (таблица 3.8).



Рисунок 3.36 – Зависимость ln k от 1/Т для катализаторов: 1 – Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>), 2-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>), 3 - Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>), 4 - Pd/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>), 5 – Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>), 3 – Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>).

Οбразец	Температу	ра конверси	Энергия активации,	
Oopased	T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>	Е <sub>а</sub> , кДж/моль
Pd-Ag/CeO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> )	51	100	131	36
Pd-Ag/CeO <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	58	110	140	43
$Pd/CeO_2(H_2) *$	65	127	170	67
$Pd-Ag/CeO_2 (O_2)$	121	140	162	39
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> ) *	160	204	227	60
Ag/CeO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> ) *	126	160	218	98

Таблица 3.8 – Активность моно- и биметаллических катализаторов

\* получен пропиткой из раствора комплекса металла и восстановлен H<sub>2</sub> при 250°C
Условия измерения активности: состав смеси: CO – 1,0 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость 10000 ч<sup>-</sup>

Можно предположить, что активными центрами катализаторов Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) и Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) являются  $Pd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$  - CeO<sub>2</sub>, Pd<sup>0</sup> и Pd-Ag. Этот вывод полностью согласуется с результатами как экспериментальных, так и расчетных работ по окислению CO в области низких температур на металлоксидных катализаторах [343, 462-465].

Из рисунка 3.35 видно, что низкотемпературная активность Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) выше, чем у его аналога Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>), который так же содержит металоксидные центры на границе раздела фаз Pd<sup>0</sup> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По-видимому, различие в активности этих образцов обусловлено структурой оксидных носителей. Известно, что на наиболее активных для низкотемпературного окисления CO центрах Pd<sup>0</sup>-MO<sub>x</sub> реакция протекает с участием кислорода из решетки оксида MO<sub>x</sub> [463]. При этом важную роль играют редокс процессы:

$$MO_x \rightarrow MO_{x-1} + O$$
 (I);

$$MO_{x-1} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MO_x$$
 (II).

Для церия известны состояния  $Ce^{4+}$  и  $Ce^{3+}$  с небольшой энергией переходов  $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$ . Следовательно, на носителе  $CeO_2$  реакции (I) и (II) должны протекать относительно легко. Для оксида алюминия с характерными степенями окисления

(0) и (+3) и большой энергией переходов  $Al^0 \leftrightarrow Al^{+3}$ , протекание реакций (I) и (II) должно быть, напротив, затруднено.

Интересно отметить, что при нагреве до 120°С окисление СО на всех образцах Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> протекает на одних и тех же активных центрах, на что указывают близкие значения энергий активации реакции (таблица 3.8). При этом зависимость конверсии CO от T, °C на образце Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>) смещена в область более высоких температур (рисунок 3.35). Смещение конверсии CO на образце Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>) можно объяснить особенностями строения катализатора. С помощью ПЭМ и РФЭС было установлено, что в образце Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>) отсутствуют структуры (Pd<sup>0</sup>)<sub>n</sub>-CeO<sub>2</sub>, а значительная часть содержащей фазы Pd-Ag покрыта тонкой пленкой CeO<sub>2</sub>. Блокирование центров Pd<sup>0</sup> пленкой CeO<sub>2</sub> препятствует диффузии реагентов к палладиевым активным центрам катализатора, поэтому в области низких температур конверсия CO на Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>) невелика.

Таким образом, полученные разложением Pd-Ag<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub> в среде азота или водорода композиты Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> содержат большее количество наночастиц Pd-Ag сплава и палладия. Сформированные на границе раздела фаз  $Pd^0$ -CeO<sub>2</sub> металл-оксидные центры проявляют высокую активность В низкотемпературном окислении СО. В образце  $Pd-Ag/CeO_2$ , полученном разложением Pd-Ag<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub> в окислительной среде, отсутствуют частицы палладия, а значительная часть фазы Pd-Ag покрыта тонкой пленкой CeO<sub>2</sub>, что приводит к резкому уменьшению скорости реакции в области низких температур.

#### 3.5 Выводы по главе 3

Химическая предыстория диоксида церия оказывает влияние на каталитическую активность Pd/CeO<sub>2</sub> в реакции низкотемпературного окисления СО. Установлено, что по совокупности параметров целесообразным является применение в качестве носителей материалы, полученные гидроксидным методом в водно-изопропанольной среде или карбонатным методом. Синтезированные по обладают высокой вышеуказанным технологиям материалы удельной

поверхностью (65-112 м<sup>2</sup>/г), развитой пористой структурой (0,129-0,153 см<sup>3</sup>/г) и проявляют высокую активность в реакции окисления СО.

Методом РФЭС установлено, что электронное состояние палладия можно идентифицировать как  $Pd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ . Несмотря на проведенную деконволюцию спектров высокого разрешения Pd 3d, иных состояний палладия не удалось обнаружить. Как было показано в работе Гуляева P.B. [20], на поверхности диоксида церия наблюдается несколько фаз палладия: кластеры Pd<sup>0</sup>, Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-\delta</sub>, PdO. Именно наличие различных электронных состояний палладия обуславливает его высокую низкотемпературную активность в реакции окисления CO.

С целью повышения активности Pd/CeO<sub>2</sub> путем создания на поверхности кластеров Pd<sup>0</sup> и увеличения дефектности катализатор подвергали воздействию ионизирующего излучения с помощью источника γ- излучения <sup>60</sup>Co, мощность дозы 3 кГр/сек.

Повышение активности наблюдалось при дозе 15 кГр, при дальнейшем увеличении наблюдалось ее снижение. Как показали результаты РФЭС, воздействие ионизирующего излучения не приводит к изменениям электронного состояния палладия или церия, но, согласно результатам разложения спектров O 1s на компоненты, происходит увеличение содержания слабосвязанных форм кислорода, вносящих основной вклад в кинетику окисления CO. Показано существование корреляции «доза-активность» для данного вида катализаторов.

Синтез биметаллических катализаторов Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> возможен при использовании в качестве прекурсора – биметаллического карбоксилатного комплекса PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>. Установлено, что термолиз нанесенного карбоксилатного комплекса рекомендуется проводить в среде инертной или водородсодержащей среде. При этом образуются катализаторы с высоким содержанием биметаллических частиц.

## Глава 4 МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ИОНАМИ Zr<sup>4+</sup>. СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> С ФЛЮОРИТОПОДОБНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Существенным недостатком диоксида церия является его низкая термическая стойкость, которая приводит к деградации удельной поверхности материала вследствие укрупнения частиц, что сопровождается снижением каталитической активности. С целью повышения термической устойчивости рекомендуется проводить модифицирование кристаллической решетки ионами  $Zr^{4+}$  [2, 10, 104]. Благодаря близости ионных радиусов Ce<sup>4+</sup> (0,88 Å по Белову-Бокию) и Zr<sup>4+</sup> (0,82 Å по Белову-Бокию), а также их изовалентному состоянию ионов происходит формирование твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  с флюоритоподобной структурой [467], что сопровождается образованием дефектной структуры, увеличением мобильности кислорода в кристаллической решетке, кислородонакопительной емкости и, как следствие, ростом каталитической активности.

#### 4.1 Особенности синтеза твердых растворов Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> гидроксидным методом

Исследования кристаллической структуры синтезированного материала, проведенное методом РФА, позволяют констатировать образование однофазного материала, имеющего флюоритоподобную кристаллическую структуру, при содержании ZrO<sub>2</sub> не более 20 мол.% (рисунок 4.1). Параметр решетки для образцов Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> составляет 5,391 Å, в то время как для чистого диоксида церия - 5,412 Å. Наблюдаемое уменьшение параметра указывает на формирование твердого раствора замещения на основе кристаллической решетки диоксида церия.



Рисунок 4.1 – Дифрактограмма твердого раствора Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> на основе кристаллической решетки CeO<sub>2</sub>, синтезированного гидроксидным методом

Для выбора условий термолиза синтезированных прекурсоров были проведены дериватографические исследования, иллюстрирующие особенности протекающих процессов при разложении гидроксидов церия (III), цирконила и смеси данных соединений (рисунки 4.2-4.4).



Продолжительность, т, мин

Рисунок 4.2 – Дериватограмма разложения гидроксида церия (III)



Рисунок 4.3 – Дериватограмма разложения гидроксида цирконила



Продолжительность, т, мин

# Рисунок 4.4 – Дериватограмма разложения смеси гидроксидов церия (III) и цирконила

Кривая ДТГ разложения осажденного гидроксида церия (III) (рисунок 4.2) характеризуется наличием двух эндопиков при температуре 155°С и при температуре 354°С. Очевидно, что первый пик соответствует удалению несвязанной воды, удерживаемой адсорбционными силами, а второй пик – разложению гидроксида церия (III). Экзопик на кривой ДТА обусловлен протекающим окислением Ce<sup>3+</sup> и кристаллизацией новой фазы – CeO<sub>2</sub>. Процесс разложения завершается при температуре 500°С, о чем свидетельствует прекращение изменений массы согласно данным кривой ТГ.

Картина разложения гидроксида циркония, согласно данным дериватограммы (рисунок 4.3), аналогична термолизу гидроксида церия (III). При 150°C наблюдается эндоэффект, обусловленный температуре удалением несвязанной воды. Экзо-пик при температуре 380°С обусловлен разложением, т.к. на кривой ДТГ наблюдается ярко-выраженный минимум, и одновременной кристаллизацией аморфной фазы диоксида циркония. Наблюдаемый экзопик при температуре 616°С обусловлен переходом тетрагональной фазы в моноклинную [465]. Разложение образца завершается в области температур 500°С.

Дериватограмма разложения смеси гидроксидов церия (III) и цирконила (рисунок 4.4) аналогична таковой для чистого гидроксида церия (III). Однако температура наблюдаемого экзопика составляет  $332^{\circ}$ С, что ниже экзопика разложения гидроксида церия (III) на  $20^{\circ}$ С. Вероятно, это обусловлено тем, что процесс формирования твердого раствора  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  начинается уже на стадии осаждения и завершается при термической обработке. Очевидно, что данный факт является несомненным преимуществом выбранного метода синтеза твердых растворов, так как формирование происходит еще на стадии осаждения, что позволяет получать соединения с более гомогенным распределением допанта.

## 4.2 Влияние условий синтеза на фильтрационные характеристики осадка, морфологию частиц и дисперсные свойства твердого раствора Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Существенным недостатком рассмотренного метода является образование труднофильтруемого осадка гидроксидов церия (III) и цирконила. В связи с этим целесообразно провести исследования, направленные на выяснение взаимосвязи параметров синтеза (pH осаждения и температура) и фильтрационных характеристик суспензии.

На рисунке 4.5 представлена зависимость коэффициента фильтрации прекурсора  $K_{\Phi}$  и удельной поверхности твердых растворов от температуры синтеза, на которой можно выделить III области. Первая область (интервал температур 20-40°C) характеризуется незначительным снижением коэффициента фильтрации от 2,75·10<sup>-7</sup> до 2,5·10<sup>-7</sup> м/с и ростом удельной поверхности от 55 до 78 м<sup>2</sup>/г. Вероятно, что при низких температурах 20-25°C происходит образование агрегатов гидроксидов церия (III) и цирконила под действием сил коалесценции и коагуляции. При дальнейшем повышении температуры происходит ослабление действия вышеуказанных сил, что приводит к диспергированию, в результате чего наблюдается увеличение удельной поверхности. В области II (40-55°C) наблюдается «плато» - коэффициент фильтрации K<sub>Ф</sub> остается практически постоянным и составляет 2,7·10<sup>-7</sup> м/с, величина удельной поверхности практически не изменяется. Для области III (55-80°С) характерно резкое увеличение коэффициента фильтрации при снижении удельной поверхности, что, повидимому, связано с протекающим процессом укрупнения частиц формирующегося твердого раствора Zr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>.



Рисунок 4.5 – Зависимость коэффициента фильтрации суспензии (кривая 1) и удельной поверхности синтезированного твердого раствора от температуры синтеза (кривая 2) при pH 11

Величина pH осаждения оказывает влияние не только на полноту осаждения прекурсора и дисперсные характеристики получаемого материала, но и на реологические характеристики суспензии, в частности, коэффициент фильтрации [466]. Повышение pH от 9 до 11 единиц приводит к значительному увеличению коэффициента фильтрации от 2,7·10<sup>-9</sup> до 4·10<sup>-7</sup> м/с (рисунок 4.6, кривая 1).



Условия синтеза:  $T = 60^{\circ}C$ 

Рисунок 4.6 – Зависимость коэффициента фильтрации суспензии (кривая 1) и удельной поверхности твердого раствора от pH осаждения (кривая 2)

Низкое значение коэффициента фильтрации обусловлено присутствием продуктов неполного гидролиза, который осложняется процессами оляции и оксооляции и образованием полиядерных гидроксо- и оксокомплексов, приводящих к повышению вязкости раствора и снижению коэффициента фильтрации [468]. В данном случае проведение синтеза при высоких значениях pH позволяет не только улучшить фильтрационные характеристики материала, но и повысить удельную поверхность образцов (рисунок 4.6, кривая 2).

«Старение» осадка является одним из способов повышения коэффициента фильтрации, при этом происходят процессы укрупнения частиц и формирования кристаллической структуры осадка [468, 469]. Проведенные исследования влияния «старения» на коэффициент фильтрации гидроксида церия (III), цирконила и прекурсора позволили выделить следующие особенности.

Процесс «старения» гидроксида цирконила сопровождается увеличением коэффициента фильтрации вследствие укрупнения частиц (рисунок 4.7, кривая 1).

169



Рисунок 4.7 – Зависимость коэффициента фильтрации К<sub>ф</sub> от продолжительности старения: 1 - гидроксид цирконила, 2 – смесь гидроксидов церия (III) и цирконила, 3 - гидроксид церия (III)

Так, согласно результатам, проведенных исследований методом СЭМ, частицы образцов, не подвергавшиеся «старению», имеют средний размер частиц 0,3 мкм, а после 4 часов «старения» - 1,5 мкм.

Противоположная тенденция наблюдается при исследовании зависимости коэффициента фильтрации гидроксида церия (III) И прекурсора OT продолжительности «старения». При проведении «старения» гидроксида церия (III) в течение 6 часов происходит снижение коэффициента фильтрации от 3,8.10-7 до 0,8.10-7 м/с, что, по-видимому, связано с протекающим процессом окисления ионов Ce<sup>+3</sup> за счет кислорода воздуха с последующим образованием оловых соединений Се (IV). Аналогичный эффект наблюдался при исследовании продолжительности «старения» прекурсора.

Для выяснения влияния окисления на коэффициент фильтрации был проведен следующий эксперимент. «Старение» гидроксида церия (III) проводили двумя способами: в открытом реакторе и без доступа воздуха. В первом случае наблюдается достаточно быстрый переход Ce<sup>+3</sup> → Ce<sup>+4</sup>. При «старении» без

170

доступа воздуха происходит только частичное окисление. Сопоставительный анализ данных, представленных на рисунке 4.8, показал, что «старение» в открытом реакторе приводит к значительному снижению коэффициента фильтрации по сравнению с аналогичной зависимостью, полученной для гидроксида церия (III), «старение» которого проводилось с ограничением доступа воздуха.



Рисунок 4.8 - Зависимость коэффициента фильтрации суспензии соосажденных гидроксидов церия (III) и цирконила от продолжительности старения: 1- без доступа воздуха, 2 – в открытом реакторе

Исследования термической устойчивости синтезированного твердого раствора показали, что модифицирование диоксида церия ионами Zr<sup>4+</sup> повышает ее термостойкость в условиях эксплуатации при высоких температурах, что наглядно отражает зависимость, представленная на рисунке 4.9.



Рисунок 4.9 – Зависимость удельной поверхности образцов от температуры прокаливания: 1 - Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>, 2 - CeO<sub>2</sub>

# 4.3 Влияние добавки полиакриламида (ПАА) на текстурные характеристики твердого раствора Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Для улучшения фильтрационных характеристик в суспензию добавляли флокулянт – 1 мас.% водорастворимого полимера полиакриламида [CH<sub>2</sub>CH(CONH<sub>2</sub>)-]<sub>n</sub> (ПАА). Установлено, что для образцов, синтезированных при температуре синтеза 60°С, соответствующей максимальному значению удельной поверхности конечного продукта, коэффициент фильтрации увеличивается с 2,6·10<sup>-7</sup> до 4·10<sup>-7</sup> м/с.

Помимо флокулирующих свойств полиакриламид оказывает положительное влияние на формирование пористой структуры материала. В процессе термолиза протекает термическая деструкция ПАА, в результате которой протекает ступенчатое удаление продуктов термолиза и их фрагментов (CH<sub>x</sub>NH<sub>x-</sub>, CH<sub>2</sub>, CO, NO и др.). СЭМ-исследования показали, что средний размер агрегатов без ПАА составляет порядка 1 мкм (рисунок 4.10, а). Материал имеет плотную структуру. При добавлении ПАА происходит формирование пористой структуры, при этом средний размер частиц уменьшается до 0,1 мкм (рисунок 4.10, б). При увеличении содержания ПАА в пересчете на массу конечного продукта от 0 до 3 об.%. происходит рост удельной поверхности от 78 до 150 м<sup>2</sup>/г (рисунок 4.11). Однако дальнейшее повышение содержания ПАА приводит к уменьшению величины удельной поверхности, что связано с агломерацией частиц.

Однако дальнейшие каталитические испытания в реакции окисления СО показали, что образцы, синтезированные с применением ПАА, имеют более низкую каталитическую активность. В данном случае температура 50%-ной конверсии Т<sub>50%</sub> составляет 270°С, 90%-ной конверсии - 345°С. В то время как для твердого раствора Zr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> наблюдается более высокая активность (T<sub>50%</sub> - 250°С, T<sub>90%</sub> - 280°С). Вероятно, что выбранная стратегия использования ПАА в качестве флокулянта и порообразователя не является оптимальной и нуждается в проведении дополнительных исследований.



Рисунок 4.10 – СЭМ-снимок твердого раствора Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> (a) и с применением ПАА (б)



Рисунок 4.11 – Зависимость удельной поверхности твердого раствора Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> от количества 1 мас.% раствора ПАА

#### 4.4 Исследование возможности синтеза Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> карбонатным методом

Карбонатный метод обладает преимуществом по сравнению с гидроксидным, поскольку на стадии осаждения происходит образование мелкокристаллических осадков, что существенно облегчает их промывку и фильтрование в отличие от трудно фильтруемых, гелеподобных гидроксидов. Проведены исследования возможности синтеза твердых растворов  $Zr_xCe_{0-x}O_2$  при содержании диоксида циркония не более 50 мол.%.

Дериватограммы полученных осадков практически одинаковы, не смотря на различное содержание циркония. При этом на кривой ДТА отмечается ярко-выраженный эндотермический эффект температуре 135-140°C, при сопровождающийся уменьшением образца, значительным массы ЧТО свидетельствует о дегидратации и разложении карбонатов с выделением диоксида углерода. При температурах 380-390°С наблюдается незначительный экзопик, что, по-видимому, обусловлено формированием твердого раствора. С увеличением

содержания диоксида циркония до 40 мол.% наблюдается наличие экзоэффекта при температуре 485°С, что обусловлено кристаллизацией отдельной фазы диоксида циркония. Данная гипотеза подтверждена проведенным рентгенофазовым анализом, согласно данным которого образование твердого раствора наблюдается при содержании диоксида циркония не более 20 мол.%. Следует также отметить, что процесс разложения карбонатов церия (III) и цирконила завершается при температуре 400°С, т.к. при температурах выше указанной не наблюдается изменений массы.

Как показали проведенные электронно-микроскопические исследования частицы твердого раствора представляют собой пластинки размером 3,5 мкм и толщиной 0,01-0,03 мкм (рисунок 4.12).





Рисунок 4.12 – Микрофотография СЭМ образца твердого раствора, синтезированного карбонатным методом

На рисунке 4.13 приведена зависимость удельной поверхности синтезированных образцов от содержания оксида циркония. Наибольшая величина

удельной поверхности наблюдается при содержании диоксида циркония 10 мол.% и 20 мол.%.



Рисунок 4.13 – Зависимость удельной поверхности образцов ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> с различным содержанием ZrO<sub>2</sub> от температуры прокаливания

При дальнейшем повышении содержания диоксида циркония происходит снижение до 60 м<sup>2</sup>/г (50 мол.% ZrO<sub>2</sub>).

Изучение термической устойчивости конечных продуктов показало, что, независимо от начальной величины удельной поверхности образцов, в процессе их длительной изотермической выдержки при температуре 800-900°C в результате спекания и рекристаллизации происходит образование практически идентичных по дисперсности структур с малым количеством дефектов и низкой величиной удельной поверхности (рисунок 4.14).

Результаты исследования показали, что твердые растворы  $Zr_{0,1}Ce_{0,9}O_2$  и  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  более устойчивы к спеканию по сравнению с чистым диоксидом церия. Так, удельная поверхность диоксида церия после прокаливания при температуре 800°C в течение 2 часов составляет 11 м<sup>2</sup>/г, в то время как для твердых растворов –

21 м<sup>2</sup>/г. Следует отметить, что монофазные материалы являются наиболее термически устойчивыми.



Рисунок 4.14 – Зависимость удельной поверхности Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> от продолжительности изотермической выдержки

Проведены исследования термической стабильности синтезированных материалов в условиях, имитирующих работу автомобильного двигателя при кратковременном (30 сек) и длительном (60 мин) повышении температуры. На основании анализа зависимости удельной поверхности твердого раствора  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  от продолжительности изотермической выдержки при температурах, представленной на рисунке 4.14, можно констатировать, что при температуре 500 и 600°C материал лишь незначительно подвергается спеканию. Так, при температуре 500°C за 2 минуты снижение удельной поверхности составило 2%, а при температуре 600°C – 16%. При выдержке при более высоких температурах деградация удельной поверхности выражена более значительно. Так, при выдержке в течение 1 минуты происходит уменьшение величины удельной поверхности с 126 до 96 м<sup>2</sup>/г, что соответствует 23%, за 2 минуты – до 77 м<sup>2</sup>/г (38%). Следует отметить,

что наибольшее изменение поверхности происходит в течение первых 5-10 минут, а затем не происходит изменение удельной поверхности.

### 4.5 Влияние природы допанта на структурные, дисперсные и текстурные характеристики M<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M - Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu в реакции окисления CO

Модифицирование твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  на основе кристаллической решетки диоксида церия ионами трехвалентных редкоземельных металлов, имеющих степень окисления +3, приводит к увеличению каталитической активности, что является следствием формирования дефектной структуры, генерирования анионных вакансий в результате гетеровалентного допирования, возникновением ионов Ce<sup>3+</sup>, улучшением транспорта кислорода в кристаллической решетке.

Исследование влияния допирования на свойства  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  показали следующее. Согласно результатам проведенного рентгенофазового анализа, синтезированные катализаторы  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-8}$ , где M = Pr-Lu, являются монофазными материалами (рисунок 4.15). Наблюдаемые на дифрактограммах рефлексы соответствуют кристаллической структуре диоксида церия. При этом отсутствуют пики кислородсодержащих соединений циркония и лантаноидов. Как показали результаты ЭДА, соотношение компонентов полностью соответствует заданному условиями эксперимента. По-видимому, в этом случае происходит формирование твердых растворов замещения на основе кристаллической решетки диоксида церия. Высказанное предположение подтверждается результатами расчета на основе данных рентгенофазового анализа параметра кристаллической решетки синтезированных материалов (таблица 4.1).



Рисунок 4.15 – Дифрактограммы синтезированных твердых растворов  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pr-Lu

Таблица 4.1 - Кристаллографические параметры, текстурные характеристики, каталитическая активность синтезированных катализаторов CeO<sub>2</sub>,  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ ,  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pr-Lu

Ион	Ион- ный радиус, r, Å	Пара- метр решетки а, Å	Размер ОКР, 1, нм	Удельная поверхно- сть, S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор, V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	Темпер конве СО* Т <sub>50%</sub>	ратура рсии , °С Т <sub>90%</sub>	Энергия активации, Е <sub>а</sub> , кДж/моль		
CeO <sub>2</sub>										
Ce <sup>4+</sup>	0,88	5,423	13,3	56	0,085	270	295	56		
Zr <sub>0,2</sub> Ce <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub>										
$Zr^{4+}$	0,86	5,391	11,2	78	0,110	250	280	67		
М <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,18</sub> Ce <sub>0,72</sub> O <sub>2-δ</sub> , где M = Pr-Lu										
Pr <sup>3+</sup>	1,00	5,424	8,3	82	0,102	205	251	74		
Nd <sup>3+</sup>	0,99	5,418	8,2	81	0,103	212	260	66		
Sm <sup>3+</sup>	0,97	5,412	8,3	84	0,105	216	268	63		
Eu <sup>3+</sup>	0,97	5,41	7,9	85	0,109	223	270	74		
Gd <sup>3+</sup>	0,94	5,399	8,0	82	0,106	234	285	82		
Dy <sup>3+</sup>	0,88	5,396	8,0	83	0,104	240	290	82		
Ho <sup>3+</sup>	0,86	5,392	8,2	82	0,103	261	320	60		
Er <sup>3+</sup>	0,85	5,39	8,1	84	0,105	295	360	59		
Tb <sup>3+</sup>	0,85	5,391	8,2	85	0,104	318	368	57		
Lu <sup>3+</sup>	0,80	5,389	8,0	84	0,105	338	386	52		

\*- состав смеси: CO – 3,6 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>, объемная скорость  $\omega$  3600 ч<sup>-</sup>

Из приведенных данных следует, что в результате допирования происходит уменьшение параметра кристаллической решетки относительно чистого диоксида церия. Наблюдаемый эффект обусловлен, как уже отмечалось выше, образованием твердых растворов замещения, в которых на позиции ионов  $Ce^{4+}$ , ионный радиус которого составляет 0,88 Å по Белову-Бокию, происходит встраивание иона  $Me^{4+}$ , имеющего меньший ионный радиус. Так, введение ионов  $Zr^{4+}(0,82$  Å по Белову-Бокию) приводит к «сжатию» кристаллической решетки. Модифицирование твердого раствора  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  ионом  $Pr^{3+}$  приводит к увеличению параметра решетки, что обусловлено большим ионным радиусом (1,00 Å по Белову-Бокию).
Аналогичная тенденция сохраняется при допировании «легкими» лантоноидами (Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>). Проведение модифицирования ионами «тяжелых» лантаноидов (Gd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>) приводит к формированию твердых растворов, имеющих параметр решетки, близкий к таковому для Zr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>. Наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом. Ионы – допанты являются лантаноидами, для которых характерен эффект «лантаноидного» сжатия, который выражается в уменьшении ионного радиуса с повышением порядкового номера Именно эффектом элемента. «лантаноидного сжатия» можно объяснить уменьшение параметра решетки в ряду Pr-Lu. При этом наблюдается практически линейная корреляция между параметром решетки и ионным радиусом допанта (рисунок 4.16).



Рисунок 4.16 – Зависимость параметра решетки (1) и температуры 50% -ной конверсии  $T_{50\%}$  (2)  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pr-Lu, от ионного радиуса допанта

Аналогичная зависимость параметра решетки церийсодержащего твердого раствора  $M_{0,1}Zr_{0,45}Ce_{0,45}O_{2-\delta}$  от ионного радиуса иона-допанта, где M – La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, отмечена авторами [470].

Расчет размера ОКР, проведенный по формуле Селякова-Шерера, показал, что размер кристаллитов чистого CeO<sub>2</sub> составляет 13,3 нм, для Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> – 11,2 нм, а для образцов M<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub> – около 8 нм. Эффект уменьшения кристаллитов, вероятно, обусловлен частичной сегрегацией допантов на поверхности кристаллитов, приводящей к возникновению междоменных границ, что приводит к ограничению их роста и повышению дисперсности системы [149].

Проявление эффекта сегрегации для синтезированных систем на примере  $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$  установлено при исследовании поверхности методом РФЭС. Расчет содержания компонентов приповерхностного слоя, выполненный на основании обзорного спектра, приведенного на рисунке 4.17, показал следующие результаты: Pr - 3,22 ат.%; Zr - 3,93 ат.%; Ce - 17,49 ат.%; O - 52,31 ат.%; C - 23,06 ат.%. Соотношение компонентов Pr:Zr:Ce = 1:1,2:5,5 составляет против заданного стехиометрического Pr:Zr:Ce = 1:1,8:7,2, что указывает на обогащение поверхности ионами  $Pr^{3+}$ .



Рисунок 4.17 – Обзорный РФЭ спектр приповерхностного слоя Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,45</sub>Ce<sub>0,45</sub>O<sub>2-δ</sub>

На рисунке 4.18 представлены спектры комбинационного рассеяния (КР) катализаторов  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Lu, Ho, Dy, Pr. На кривых наблюдается

наличие ярко-выраженного максимума в области волнового числа 465 см<sup>-1</sup>, что соответствует  $F_{2g}$ -моде, характерной для флюоритовой структуры. Сравнительный анализ спектров  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pr, Dy, Ho, Lu (рисунок 4.18) показал увеличение соотношения величин интенсивностей при 600 см<sup>-1</sup>, характеризующей количество анионных вакансий, и основного пика в области волнового числа основного пика увеличивается в ряду  $Pr \rightarrow Dy \rightarrow Ho \rightarrow Lu$ , что коррелирует с уменьшением ионного радиуса допанта. По-видимому, происходит снижение разупорядоченности анионной подрешетки [150, 471].



Рисунок 4.18 – Спектры комбинационного рассеяния образцов М<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где М: 1 – Lu, 2 – Ho, 3 – Dy, 4 – Sm, 5 - Pr

Как показали проведенные ПЭМ-исследования, образцы имеют агломерированную структуру мозаичного типа, что характерно для материалов, синтезированных путем соосаждения (рисунок 4.19, а). Частицы образца имеют форму, близкую с сферической. Средний размер составляет 8±1 нм (рис 4.19, б).

Допирование редкоземельными элементами сопровождается развитием пористой структуры (таблица 4.1). Так, для чистого CeO<sub>2</sub> величина удельной

поверхности составляет 56 м<sup>2</sup>/г, общая пористость - 0,085 см<sup>3</sup>/г. Удельная поверхность синтезированных катализаторов увеличивается до 81-85 м<sup>2</sup>/г, а общая пористость возрастает до 0,102-0,109 см<sup>3</sup>/г, что связано с образованием в процессе допирования более дефектной структуры [2, 150, 170].



Рисунок 4.19 — Микрофотография ПЭМ образца  $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ 

На рисунке 4.20 представлены результаты измерения каталитической активности синтезированных твердых растворов. Наиболее активным является катализатор Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2</sub>. В этом случае температура 50%-ного окисления составляет 205°C, 90% конверсии - 251°C. Наименьшей каталитической активностью обладает Lu<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2</sub>: температура 50% окисления - 338°C, 90% конверсии - 386°С. Анализ приведенных результатов показал наличие практически линейной корреляции между температурой 50% окисления и размером ионадопанта (рисунок 4.16). Так, по мере уменьшения ионного радиуса в ряду  $Pr \rightarrow Lu$ происходит снижение каталитической активности. Аналогичная тенденция была отмечена авторами при исследовании активности в реакции автотермического реформинга метана на катализаторах  $M_{0,1}Zr_{0,45}Ce_{0,45}O_{2-\delta}$ , где M- La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb [468]. По-видимому, в случае допирования  $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$  ионами  $M^{3+}$ , имеющими больший радиус, такими как Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, происходит формирование более дефектной структуры, что также подтверждено спектрами комбинационного рассеяния. Необходимо также отметить, что преимущество допирования ионом Pr<sup>3+</sup> обусловлено способностью к редокс-превращениям  $Pr^{3+}/Pr^{4+}$ .

Исследование электронного состояния церия и празеодима в катализаторе  $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$ , проведенного методом ELNES, показало присутствие ионов  $Ce^{3+}$  и  $Pr^{4+}$ . На рисунке 4.21 приведены спектры «белых линий»  $M_{4,5}$  церия и празеодима, соответствующие переходам электронов из состояний  $3d_{5/2}$  и  $3d_{3/2}$  на вакантные уровни 4f. В спектре  $M_{4,5}$  ELNES (рисунок 4.21, а) в диапазоне 880-920 эВ наблюдаются два пика: 890 и 908 эВ, соответствующие CeO<sub>2</sub> [444]. Пики M4 (938 эВ) и M5 (957 эВ), характерные для состояния  $Pr^{4+}$ , имеют схожую структуру [445]. На пиках CeM<sub>5</sub> и PrM<sub>4</sub> наблюдается появление плеча (рисунок 4.21), что обусловлено присутствием ионов Ce<sup>3+</sup> и Pr<sup>3+</sup>, что объясняет причину более высокой каталитической активности.

Энергия активации реакции окисления СО в присутствии синтезированных материалов составляет 52-74 кДж/моль.



Рисунок 4.20 – Зависимость конверсии (X) от температуры окисления СО на катализаторах M<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где М: – Lu- Pr Условия эксперимента: состав смеси: CO – 3,6 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>,

Условия эксперимента: состав смеси: CO – 3,6 об. %,  $O_2 – 8,0$  об. %,  $N_2 – 6$ аланс, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>, объемная скорость  $\omega$  3600 ч<sup>-</sup>



Рисунок 4.21 – Спектры характеристических потерь электронов  $M_{4,5}$  (ELNES) катализатора  $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$ : а - Се  $M_{4,5}$ , б – Pr  $M_{4,5}$ 

#### 4.6 Структура и каталитическая активность твердых растворов M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, где M – Nd, Sm, Gd, в реакции окисления CO

Согласно данным проведенного энергодисперсионного анализа, содержание компонентов в синтезированных образцах соответствует заданному условиями эксперимента.

Дифрактограммы синтезированных образцов представлены на рисунке 4.22. Набор рефлексов 20, присутствующих на дифрактограммах, 28,5; 33,1; 47,5; 56,3; 59,1; 69,4; 76,7 и 79,1°, соответствует граням (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) и (420) кристаллической решетки диоксида церия (JSPDS № 81-0792). На дифракционных рентгенограммах не отмечено присутствие максимумов, относящихся к соединениям Zr, Gd, Bi, Nd, Sm (рисунок 4.22). По-видимому, наблюдаемый монофазный полученных соединений обусловлен состав формированием твердых растворов замещения на основе кубической решетки диоксида церия. Как было отмечено ранее, при введении в состав кристаллической решетки диоксида церия ионов Zr<sup>4+</sup> происходит образование твердого раствора  $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ , что обусловлено близостью ионных радиусов  $Ce^{4+}$ и  $Zr^{4+}$  (88 и 82 Å по Белову-Бокию соответственно). Параметр решетки синтезированного материала

187

составляет 5,3915 Å. При модифицировании твердого раствора Zr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> трехвалентными ионами РЗМ и Ві<sup>3+</sup> наблюдается небольшое увеличение параметра кристаллической решетки синтезированных образцов (таблица 4.2). Введение ионов-допантов большего размера (Gd<sup>3+</sup> - 0,94 Å, Sm<sup>3+</sup> - 0,97 Å, Nd<sup>3+</sup> - 0,99 Å, Bi<sup>3+</sup> -1,02 Å) в состав кристаллической решетки диоксида церия приводит к дальнейшей перестройке кристаллической структуры, в результате которой происходит генерирование анионных вакансий и образование ионов Ce<sup>3+</sup> (1,02 Å). Вследствие того, что ионы-допанты и Ce<sup>3+</sup> имеют больший ионный радиус по сравнению с Ce<sup>4+</sup>, происходит увеличение межплоскостного расстояния, и, как следствие, параметра решетки. Так, согласно результатам расчетов, представленных в таблице 4.2, параметр решетки многокомпонентых твердых растворов составляет 5,4173÷5,4293 Å против 5,3915±0,0001Å для твердого раствора Zr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>. Размер ОКР синтезированных материалов, рассчитанный по формуле Селякова-Шерера, составляет 9,6 - 10,0 нм.

Ν	Химический состав	Параметр	Размер ОКР,
п/п		решетки,	1, нм
		a, Å	
1.	CeO <sub>2</sub>	5,4231	13,3
1.	$Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$	5,3915	11,2
2.	$Gd_{0,10}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$	5,4173	9,6
3.	$Gd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$	5,4163	9,7
4.	$Sm_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$	5,4201	9,5
5.	$Nd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$	5,4293	10,0

Таблица 4.2 – Кристаллографические параметры образцов



Рисунок 4.22 – Рентгенограммы синтезированных материалов:  $1 - Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2; 2 - Gd_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}; 3 - Nd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}; 4 - Sm_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}; 5 - Gd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ 

Согласно ПЭМ-исследованиям, для синтезированных материалов характерна агломерированная структура мозаичного типа (рисунок 4.23). Частицы имеют форму, близкую к сферической. Размер частиц Zr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> составляет 10-12 нм, многокомпонентных твердых растворов 8-10 нм, что обусловлено формированием твердых растворов.



Рисунок 4.23 – Микрофотография ПЭМ образцов: a) –  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ ; б)  $Gd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ 

Синтезированные материалы являются мезопористыми структурами, о чем свидетельствует наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции азота, приведенных на рисунке 4.24. Допирование твердого раствора ионами редкоземельных металлов приводит к формированию более дефектной структуры, на что указывает увеличение таких параметров, как величины удельной поверхности и пористости (таблица 4.3). Так, удельная поверхность для твердого раствора CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> составляет 63 м<sup>2</sup>/г, общая пористость – 0,101 см<sup>3</sup>/г. При допировании ионами РЗМ и Bi<sup>3+</sup> удельная поверхность возрастает до 82-85 м<sup>2</sup>/г, а пористость остается практически неизменной 0,106-0,108 см<sup>3</sup>/г.



Рисунок 4.24 — Изотермы адсорбции-десорбции синтезированных материалов:  $1-Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2;\ 2-Gd_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta};\ 3-Nd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}; \\ 4-Gd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ 

Таблица 4.3 – Текстурные характеристики и каталитическая активность синтезированных образцов

N		Удельная	Общий Температура		Температура	
п/	Химический состав	поверхно-	объем	50%-ной	90%-ной	
п		сть,	пор,	конверсии,	конверсии,	
		Sуд, м²/г	$V_{\Sigma}, cM^{3}/\Gamma$	T <sub>50%</sub> , °C	T <sub>90%</sub> , °C	
1.	$Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$	78	0,101	295	362	
2.	$Gd_{0,10}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2\text{-}\delta}$	82	0,106	272	326	
3.	$Gd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2\text{-}\delta}$	85	0,107	152	182	
4.	$Sm_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2\text{-}\delta}$	83	0,108	256	343	
5.	$Nd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2\text{-}\delta}$	82	0,108	327	385	

Условия измерения активности: состав смеси: CO - 1,0 об. %,  $O_2 - 8,0$  об.%,  $N_2 - 1,0$  об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $N_2 - 1,0$  об. %,  $O_2 -$ 

баланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость ω 10000 ч-

образцов Исследования каталитической активности указывают на положительный эффект проведения допирования (рисунок 4.25). Так, температура 50%-ного окисления твердого раствора  $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$  составляет 295°C, а для Gd<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub> - 272°C (рисунок 4.25, кривые 1 и 2). В данном случае наблюдаемое повышение каталитической активности обусловлено следующими факторами. Модифицирование  $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$  ионом  $Gd^{3+}$ , имеющего более низкий заряд, приводит к возникновению анионных вакансий и образованию иона Ce<sup>3+</sup>, что способствует каталитической активности вследствие росту повышения мобильности кислорода в кристаллической решетке и редокс-превращениям Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>. Также следует принять во внимание вклад иона Gd<sup>3+</sup>, который вносит и усиливает искажения кристаллической решетки Zr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, т.к. обладает значительно большим ионным радиусом по сравнению с ионами Ce<sup>4+</sup> и Zr<sup>4+</sup>. Аналогичный эффект был отмечен при исследовании влияния природы допанта на каталитические свойства M<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где М – редкоземельный элемент ряда Pr- Lu.



Рисунок 4.25 – Зависимость конверсии CO от температуры реакции на образцах: 1- Gd<sub>0,05</sub>Bi<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>; 2 - Gd<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>; 3 - Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> Условия измерения активности: состав смеси: CO – 1,0 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость ω 10000 ч<sup>-</sup>

Рост каталитической активности наблюдается при использовании в качестве допирующей добавки смеси ионов  $Gd^{3+}$  и  $Bi^{3+}$  при мольном соотношении 1:1. При этом температура 50%-ного окисления образца  $Gd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$  уменьшается 120°С по сравнению с аналогичным параметром для  $Gd_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$  (рисунок 4.26, кривая 3). В данном случае увеличение каталитической активности связано с повышением степени разупорядоченности кристаллической решетки вследствие большого различия ионных радиусов  $Gd^{3+}$  (94 пм) и  $Bi^{3+}$  (1,02 Å), также за счет протекающего редокс-превращения:  $Bi^+ \leftrightarrow Bi^{3+}$ , что в свою очередь положительным образом сказывается на каталитической активности.



Рисунок 4.26 – Зависимость конверсии CO от температуры реакции на образцах:  $1-Gd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2\text{-}\delta};\ 2-Sm_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2\text{-}\delta};\ 3-Nd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2\text{-}\delta}$ 

Условия измерения активности: состав смеси: CO – 1,0 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость  $\omega$  10000 ч<sup>-</sup>

Проведенные исследования влияния природы редкоземельного допанта на каталитические свойства синтезированных материалов  $M_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M - Nd, Sm, Gd, показали, что наиболее активным является образец, допированный ионами Gd<sup>3+</sup>. При этом температура 50%-конверсии составляет 152°C. В то время как для  $Nd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , температура 50%-конверсии составляет 327°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 (рисунок 4.27). Вероятно, что в случае совместного допирования ионами Bi<sup>3+</sup> и Gd<sup>3+</sup> происходит формирование наиболее дефектной структуры, которая в свою очередь способствует снижению энергетического барьера десорбции кислорода и, как следствие, повышению каталитической активности.



Рисунок 4.27 – Зависимость температуры 50%-конверсии от радиуса ионадопанта для многокомпонентного твердого раствора  $M_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M – Nd, Sm, Gd

#### 4.7 Выводы по главе 4

Проведенные исследования показали, что образование твердых растворов на основе кристаллической решетки диоксида церия как в случае применения гидроксидного метода, так и карбонатного, возможно при содержании ионов Zr<sup>+4</sup>

не более 20 мол.%. При более высоком содержании происходит образование бифазной системы: твердого раствора и диоксида циркония.

В случае применения карбонатного метода образуется дефектная структура с развитой удельной поверхностью, пористостью и высокой каталитической активностью. Однако карбонатный метод, в отличие от гидроксидного, требует соблюдения четкого стехиометрического соотношения «металл:осадитель» вследствие образования растворимых гидрокарбонатов цирконила.

Образование твердых растворов при использовании гидроксидной технологии. согласно результатам проведенных дериватографических исследований, протекает уже на стадии осаждения, и окончательное формирование происходит только на стадии прокаливания. Как уже отмечалось ранее метода, является образование существенным недостатком данного труднофильтруемых гелеподобных осадков. Исследование влияния параметров синтеза на такие характеристики, как коэффициент фильтрации и удельная поверхность диоксида церия, показали, что оптимальными условиями являются температура синтеза 40-60°С и рН 10,5-11 единиц. В данном случае происходит формирование материала с величиной удельной поверхности 78 м<sup>2</sup>/г. Для улучшения фильтрационных характеристик к суспензии добавляли ПАА, что позволило также значительно увеличить удельную поверхность до 150 м<sup>2</sup>/г. Однако при этом происходит ухудшение каталитической активности, что, по-видимому, связано с эффектом «зауглероживания» поверхности.

Исследование термической стабильности образцов, синтезированных гидроксидным и карбонатным методами, показало, что материалы  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  демонстрируют большую термическую устойчивость по сравнению с образцами для чистого диоксида церия. Однако следует отметить, что вне зависимости от метода синтеза твердого раствора удельная поверхность образцов претерпевает сильную деградацию. Так, для  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ , полученного карбонатным методом, удельная поверхность составляет 21 м<sup>2</sup>/г, и синтезированного по гидроксидной технологии – 12 м<sup>2</sup>/г.

Модифицирование твердого раствора  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ , полученного ПО гидроксидному методу, ионами РЗМ показало, что в процессе синтеза происходит формирование монофазного продукта, имеющего кристаллическую решетку диоксида церия. Отмечено наличие корреляции между параметром решетки и ионным радиусом допанта. Так, с увеличением порядкового номера допанта наблюдается уменьшение параметра решетки, что обусловлено проявлением «лантаноидного» сжатия в ряду Pr-Lu. Синтезированные системы обладают более высокой дисперсностью. Так, средний размер частиц составляет порядка 8 нм, что является результатом формирования твердых растворов. Увеличение дефектности композиции выражается в увеличении величины удельно поверхности до 82-85 м<sup>2</sup>/г. Согласно результатам спектроскопии КР, образец  $Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$ имеет наиболее дефектную структуру, о чем свидетельствует наличие размытого пика. Исследования приповерхностного слоя, проведенные методом РФЭС, показали наличие сегрегации ионов Pr<sup>+3</sup> на поверхности катализатора. Установлено наличие корреляции между активностью: Т<sub>50%</sub> и Т<sub>90%</sub> конверсии моноксида углерода и ионным радиусом допанта. Наиболее высокая активность наблюдается у образцов, модифицированных лантаноидами цериевой подгруппы (Pr-Eu) и гадолиния. В данном случае температуры конверсии близки между собой и расхождение составляет 15%.

Перспективным является проведение допирования ионами  $Bi^{3+}$  и  $Gd^{3+}$ . Так, анализ активности  $Gd_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$  и  $Gd_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$  показал значительное увеличение активности при введении ионов висмута. Однако для четырехкомпонентных систем  $M_{0,05}Bi_{0,05}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M – Nd, Sm, Gd наблюдается противоположная тенденция: активность уменьшается с увеличением ионного радиуса допанта. Вероятной причиной этого является формирование структуры, снижающей мобильность кислорода вследствие пространственных ограничений.

## Глава 5 ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ M/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Pd, Pt, Ru, Au, В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ CO, МЕТАНА, ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO И ДОЖИГА САЖИ

#### 5.1 Эффект сильного взаимодействия металл-носитель в катализаторах M/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Pd, Pt, Ru

Для исследования возможности применения синтезированного материала Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2</sub> в качестве носителя платиновых металлов (Pd, Pt, Ru) были приготовлены катализаторы с содержанием активного компонента 0,5; 1 и 2 мас.% в пересчете на металл.

#### 5.1.1 Характеризация катализаторов М/Рг<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где М – Pd, Pt, Ru, методом рентгеновской дифракции с применением синтхротронного излучения

Согласно результатам рентгеновской дифракции с применением синхротронного излучения, для образцов с содержанием активного компонента 0,5 и 1 мас.% не наблюдалось наличия рефлексов, которые можно было бы отнести к соединениям платиновых металлов, что, по-видимому, связано с низким содержанием металлов и ограниченностью метода.

На дифрактограммах образцов, содержащих 2 мас.% активного компонента, можно выделить слабые рефлексы, имеющие относительную эффективность не более 0,1-0,2% интенсивности рефлекса (111) диоксида церия (рисунок 5.1). Для рутениевого катализатора удалось выделить рефлексы (100), (002) и (101), соответствующие металлическому рутению. На дифрактограммах палладиевого и платинового образцов присутствуют пики (111), свидетельствующие о незначительном содержании металлической фазы.



Рисунок 5.1 – Дифрактограммы каталитических композиций 2 мас.% М/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-8</sub>, где М – Pt, Pd, Ru (на врезках в увеличенном масштабе показаны области соответствующих металлических фаз)

На микрофотографиях ПЭМ палладиевых и платиновых катализаторов, представленных на рисунке 5.2, не удалось идентифицировать частицы нанесенных металлов, что можно рассматривать как проявление взаимодействия «металл-носитель», в результате которого происходит образование дисперсных поверхностных фаз, содержащих связи вида -Pt-O-Ce- и -Pd-O-Ce- [20, 316-318].

198

Для рутениевого образца удалось провести исследование морфологии частиц нанесенного компонента, средний размер которых составляет 6-8 нм.



Рисунок 5.2 - Микрофотографии ПЭМ синтезированных катализаторов  $M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$ , где M – Pt (a), Pd (б), Ru (в)

#### 5.1.2 Исследование валентного состояния активного компонента методом XANES-спектроскопии

Для оценки валентного состояния нанесенного компонента использовали дифференциальные кривые исследованных материалов и реперных соединений металлов, имеющих различную степень окисления (рисунок 5.3). В работе [472] рассмотрена корреляция между величиной сдвига максимума поглощения в сторону более высоких энергий по мере увеличения степени окисления Pd и Ru.

Определение зарядового состояния рутения в катализаторе  $Ru/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$  проводили по спектрам К-края поглощению соединений рутения, в которых степень окисления составляет 0, +2, +3 [301]. Спектр рутениевой фольги (состояние  $Ru^0$ ) имеет два размытых пика 22134 и 22160 эВ, а в спектре  $RuO_2$  (состояние  $Ru^{4+}$ ) наблюдается характерное плато в области энергий 22139 - 22151 эВ (рисунке 5.3, а). Сопоставительный анализ кривых коэффициента

поглощения реперных соединений и исследуемого материала позволяет сделать вывод о совместном присутствии металлического рутения и RuO<sub>2</sub> (рисунок 5.3, а).

Величину сдвига энергии можно представить (рисунок 5.3, г) как расстояние между первым максимумом на кривой К-края поглощения металлического рутения и максимумом для рассматриваемого катализатора. На основании зависимости данных величин сдвигов дифференциальных кривых поглощения от степени окисления рутения, приведенных в работе [301] и полученными экспериментальными данными для реперов:  $Ru(AcAc)_3 - 11,2$  эВ,  $RuO_2 - 13,1$  эВ и катализатора — 11,7 эВ, состав катализатора можно представить как  $RuO_{1,64}$ , что соответствует смеси 44 мол.%  $Ru^0$ , 16 мол.%  $Ru^{3+}$ , 40 мол.%  $Ru^{4+}$ .

Если рассмотреть К-край поглощения Pd, соответствующий переходу с внутреннего 1s уровня на вакантное состояние 5p, для исследуемого образца и реперных образцов, то на спектре XANES репера – металлической фольги Pd<sup>0</sup> можно обнаружить 2 пика: 24264 и 24390 эВ (рисунок 5.3, б), в то время как для эталона PdO (Pd<sup>2+</sup>) наблюдается один пик при 24368 эВ. Сравнительный анализ кривых реперов и исследуемого катализатора позволяет сделать вывод о  $Pd^0$ И  $Pd^{2+}$ . Величина состояний: присутствии двух сдвига К-края дифференциальной кривой (рисунок 5.3, д) для реперных образцов: Pd и PdO составляет 6,2 эВ, а для исследуемого образца – 3,2 эВ. На основании этого можно представить состав нанесенной фазы как  $PdO_{0.55}$ , что соответствует смеси 45 мол.% Pd<sup>0</sup> и 55 мол.% PdO.



Рисунок 5.3 – Спектры XANES каталитических композиций M/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Ru, Pt, Ru, и реперных соединений платиноидов с различной степенью окисления

На рисунке 5.3 (в) приведен L<sub>3</sub>-край спектра поглощения Pt, интенсивность которого формально пропорциональна количеству вакансий на 5d – орбитали (переход  $2p \rightarrow 5d$ ). Авторами [301] показано, что переход от степени окисления 0 к +4 сопровождается резким ростом интенсивности пика поглощения, что является достаточно четким индикатором валентного состояния. Так, высота пика поглощения PtO<sub>2</sub> составляет 0,8164 отн. ед., для Pt(AcAc)<sub>2</sub> по данным [472,473] 0,442 отн. ед и для исследованного катализатора - 0,5356 отн. ед. соответственно. Согласно этому состав нанесенной фазы можно формально представить, как PtO<sub>1,25</sub>, или как смесь 75 мол.% Pt<sup>2+</sup> и 25 мол.% Pt<sup>4+</sup>.

# 5.1.3 Изучение геометрии ближнего окружения нанесенного компонента методом EXAFS-спектроскопии

Как показали вышерассмотренные результаты XANES-исследования синтезированных катализаторов, на их поверхности присутствуют различные кислородсодержащие соединения наряду с металлическими частицами.

На рисунке 5.4 (а) приведены фурье-трансформаты EXAFS-спектров катализатора  $Ru/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$  и реперов: рутениевой фольги ( $Ru^0$ ) и  $RuO_2$ . Сопоставительный анализ кривых указывает на TO, что **FT-кривая** синтезированного образца является суперпозицией двух фаз: металлического рутения и RuO<sub>2</sub>. Наличие фазы металлического рутения подтверждает максимум  $\approx$ 2,4 Å, что соответствует первой координационной сфере Ru-Ru. Экстремумы на FT-кривой  $\approx 1,5$  и  $\approx 3$  Å относятся к первой и второй координационным сферам RuO<sub>2</sub>. Наблюдаемое уменьшение межатомных дистанций Ru-O, по-видимому, связано с образованием поверхностного твердого раствора Ru<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, что коррелирует с результатами исследований катализаторов Ru/CeO<sub>2</sub>, приведенных авторами [329-331]. Увеличение амплитуды второй координационной сферы, повидимому, обусловлено агрегацией частиц RuO<sub>2</sub>, приводящей к формированию отдельных кристаллитов.

Исследование геометрии ближнего окружения палладийсодержащих образцов, результаты которого приведены на рисунке 5.4 (б), позволяет констатировать, что также, как и для рутения, для палладия характерно присутствие двух фаз: металлического палладия и PdO. Слабая амплитуда максимума металлического палладия в области  $\approx 2,5$  Å свидетельствует о его разупорядоченном состоянии. Максимум в области  $\approx 1,6$  Å соответствует фазе PdO. Ослабление амплитуд в области  $\approx 2,5$  и 3 Å, возможно, связано с образованием поверхностных соединений Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> [20, 318, 320, 321].

Анализ Фурье-трансформатов для платинового катализатора и реперных образцов: металлической платины и PtO<sub>2</sub> (рисунок 5.4, в) показал, что преимущественным состоянием платины в синтезированном образце является оксидная форма. На это указывает наличие максимума в области  $\approx 1,7$  Å, соответствующего первой координационной сфере PtO<sub>2</sub>. При этом на FT-кривой отсутствуют пики в области  $\approx 2,8$  Å, относящиеся к металлической платине. Наличие широких и размытых максимумов в области  $\approx 2,3 - 3$  Å, вероятно, обусловлено формированием поверхностного твердого раствора Pt<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, образующихся в результате протекающего взаимодействия «металл-носитель» [301-309]. Также, как и для палладиевого образца, наблюдается отсутствие выраженного дальнего порядка (область выше 3 Å). По-видимому, это обусловлено высокой диспергируемостью металлической платины на поверхности носителя, наличие которой подтверждено проведенными XANES-исследованиями.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что в синтезированных катализаторов  $M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$ , где M - Pd, Ru, нанесенный компонент присутствует как в металлическом, так и в оксидном состоянии, что является следствием протекающего взаимодействия «металлноситель», приводящего к формированию поверхностных оксидных фаз и твердых растворов на основе кристаллической решетки диоксида церия. В то время как для платиновых катализаторов характерно присутствие окисленных форм Pt, что связано с более активным ее диспергированием на поверхности носителя.



Рисунок 5.4 – Фурье-трансформаты спектров EXAFS каталитических композиций M/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Ru, Pt, Ru, и реперных соединений платиноидов с различной степенью окисления

## 5.2 Каталитическая активность M/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Pt, Pd, Ru в реакции окисления CO, метана и восстановления NO

Результаты исследований каталитической активности M/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Pt, Pd, Ru в реакции окисления CO представлены на рисунке 5.5.

Как следует из анализа представленных данных, в зависимости от природы нанесенного компонента активность возрастает в ряду  $Ru \rightarrow Pd \rightarrow Pt$ , т.е. наиболее активными являются платиновые катализаторы, для которых температура 50%-ной конверсии в зависимости от содержания активного компонента составляет 33-50°C, а 90%-ное окисление происходит при температурах 60-73°C.

Для палладиевого образца характерно проявление более низкой активности: температура 50%-ного окисления наблюдается при температурах 78-90°С, 90%-ная конверсия – в интервале температур 115-136°С. Следует отметить, что по активности платиновые и палладиевые катализаторы с содержанием активного компонента 1 и 2 мас.% близки между собой, поскольку разница в температурах 50%-ного и 90%-ного окисления незначительна.

Наименее активными являются рутениевые катализаторы: температура 50%-ного окисления составляет 105-125°С, и 90%-ная конверсия наблюдается в области температур 142-163°С.



Рисунок 5.5 – Зависимость конверсии CO (X) от температуры для каталитических композиций M/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где М – Pd, Pt, Ru с различным содержанием активного компонента

Условия эксперимента: состав смеси: CO – 3,6 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>, объемная скорость ω 3600 ч<sup>-</sup>



Рисунок 5.6 – Микрофотография ПЭМ образца Pd/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub> после проведения восстановительной обработки

#### Влияние восстановительной обработки на активность *M/Pr*<sub>0,1</sub>*Zr*<sub>0,18</sub>*Ce*<sub>0,72</sub>*O*<sub>2-δ</sub>, где *M* –*Pt*, *Pd*

Использование восстановительной обработки образцов, содержащих Pt и Pd, которую проводили при температуре 500°C в течение 2 часов в атмосфере водорода, оказывает различное влияние на их каталитическую активность. Так, в случае платиновых катализаторов наблюдается значительное увеличение каталитической активности. В то время как для палладиевых образцов наблюдается противоположная тенденция.

При исследовании поверхности катализатора  $Pt/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , проведенного автором [475] с использованием ПЭМВР FEI Titan 300, имеющего разрешающую способность 0,9 Å, обнаружено наличие поверхностных наноструктур: фазы взаимодействия (ПФВ), твердых растворов  $Pt_xCe_{1-x}O_2$  (ПОФВ) и [PtO<sub>4</sub>], имеющих характерный заряд  $Pt^{2+}$  и относящийся к типу координации «плоский квадрат». Проведение восстановления приводит к увеличению содержания компонентов с зарядовым числом  $Pt^{2+}$  с 51,1 [474] до 75 % и,

соответственно, уменьшению Pt<sup>4+</sup> с 48,9 [475] до 25 %, что, очевидно, является причиной увеличения каталитической активности почти в 20 раз вследствие появления редокс-перехода Pt<sup>2+</sup>/Pt<sup>4+</sup> (таблица 5.1).

При исследовании морфологии палладиевого образца на ПЭМВР удалось обнаружить частицы, грани которых имеют межплоскостное расстояние 2,1 Å, что соответствует металлическому палладию. Размер данных частиц составляет 6-8 нм, содержание которых, согласно результатам XANES, составляет 45%. В то время как в окисленной форме, по данным автора [475], Pd<sup>2+</sup> присутствует только в форме PdO и ПОФВ, которые проявляют более высокую каталитическую активность.

Таким образом, в окислении СО наиболее активным являются восстановленный платиновый катализатор.

#### Каталитическая активность в реакции окисления смеси СО + СН4

При исследовании каталитической активности в реакции окисления газовой смеси, содержащей метан и СО, установлено, что наиболее активными являются платиновые образцы, а наименее активными – рутениевые. Таким образом, сохраняется та же тенденция, что и в окислении СО.

Однако следует отметить, что концентрационная зависимость активности от содержания платинового металла в составе катализатора выражена в меньшей степени, нежели при окислении СО, что, вероятно, связано с влиянием температурного фактора, способствующего увеличению скорости протекания процесса (рисунок 5.7). Из представленных результатов эксперимента можно сделать вывод о том, что применение катализаторов с высоким содержанием платины и палладия (1 и 2 мас.%) не является целесообразным, поскольку наблюдаемое снижение температур 50%- и 90%-ного окисления составляет 4-7%.



Рисунок 5.7 – Зависимость конверсии CH<sub>4</sub> + CO (X) от температуры для каталитических композиций M/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Pd, Pt, Ru с различным содержанием активного компонента Условия измерения активности: состав смеси: CO – 1,8 об. %, CH<sub>4</sub> – 1,4 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>, объемная скорость ω 3600 ч<sup>-</sup>

#### Каталитическая активность в реакции окисления смеси восстановления NO

Тестирование катализаторов в данной реакции показало наличие достаточно высокой активности (рисунок 5.8). Также как в вышерассмотренных процессах, наблюдается увеличение активности в ряду  $Ru \rightarrow Pd \rightarrow Pt$ . Следует отметить, что каталитические свойства в рассматриваемом процессе значительно различаются. Так, на платиновых катализаторах 90%-ная конверсия наблюдается в зависимости от содержания активного компонента в интервале температур 135 - 170°C. В то время как рутенивые образцы при таких температурах не проявляют активности, и с заметной скоростью процесс начинает протекать только с 230°C, и 90%-ная конверсия наблюдается в области температур 339-375°C. Палладиевые катализаторы занимают промежуточное положение. Следует отметить, что активность катализатора с 1 мас.% Pd близка к 2 мас.% Pd.

#### 5.3 Каталитическое окисление сажи в условиях «слабого» контакта на M/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Ru, Pt, Pd

С целью выяснения природы каталитического окисления сажи в присутствии  $M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$ , где M - Ru, Pt, Pd, представляет интерес проведение исследование дожига непосредственно на носителе  $Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$ . Согласно данным  $T\Gamma/ДСK$ , характеристические температуры окисления сажи на носителе составляют  $T_{HA4}$ = 530°C,  $T_{MAX}$ = 629°C и  $T_{KOH}$ = 635°C [398].

Синтезированные каталитические композиции  $M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$ , где M – Ru, Pt, Pd, проявляют высокую каталитическую активность, не смотря на условия «слабого» контакта (рисунок 5.9). Установлено, что наибольшую активность проявляют рутениевые образцы, для которых  $T_{KOH}$  составляет 535-540°C в зависимости от содержания активного компонента. Платиновые образцы демонстрируют меньшую активность. В этом случае максимальная температура окисления  $T_{KOH}$  составляет 580-591°C. Наименьшая активность наблюдается для образцов, содержащих палладий, для которого  $T_{KOH}$  составляет 608-617°C.



Рисунок 5.8 – Зависимость конверсии восстановления NO (X) от температуры для каталитических композиций M/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Pd, Pt, Ru с различным содержанием активного компонента Условия измерения активности: состав смеси: CO – 0,2 об. %, NO – 0,2 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>, объемная скорость ω 135000 ч<sup>-</sup>

Таким образом, каталитическая активность синтезированных катализаторов в зависимости от природы нанесенного компонента возрастает в ряду:  $Pd \rightarrow Pt \rightarrow Ru$ .



Рисунок 5.9 – Характеристические температуры окисления сажи в условиях «слабого» контакта на катализаторах M/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Ru, Pt, Pd

Полученный результат находится в корреляции с данными исследования зависимости максимальной температуры окисления сажи OT энтальпии оксидов металлов, приведенной авторами [395]. Исходя из образованиях представленной зависимости, наибольшей активностью должен обладать RuO<sub>2</sub>, для которого наблюдается наименьшая максимальная температура окисления сажи, и наименьшей – PdO, имеющего наибольшее значение максимальной температуры наименьшую По-видимому, окисления И, следовательно, активность. наноструктуры Ce-O-Me, образующиеся в результате взаимодействия «металлноситель», сохраняют в окислении сажи свойства индивидуальных оксидов, несмотря на образующиеся связи с кристаллической решеткой носителя. Наиболее

вероятным механизмом окисления сажи на синтезированных катализаторах, является схема превращений, предложенная в работе [416], которая включает три возможных реакции:

- окисление сажи за счет редокс-превращения Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>;
- окисление сажи на оксидных наноструктурах Me-O;
- окисление за счет «спилловера» кислорода с участием оксидных наноструктур и CeO<sub>2</sub>.

Увеличение количества активного компонента до 2 мас.% не приводит к значительному повышению активности, в данном случае наблюдается слабая зависимость от концентрации нанесенного компонента. При этом понижение температуры максимального окисления составляет порядка 10-20°С, поэтому целесообразным является применение катализаторов с более низким содержанием активного компонента (не более 0,5 мас.%).

В условиях работы дизельного двигателя наиболее значимым является процесс изотермического окисления сажи в условиях «слабого» контакта. На рисунке 5.10 представлена зависимость каталитического окисления сажи, содержание которой составляло 10 мас.% в присутствии рассматриваемых каталитических композициях в атмосфере воздуха при температуре 400°С (рабочей температуре дизельного двигателя) в присутствии синтезированных катализаторах от продолжительности выдержки.

Окисление сажи является типичным топохимическим процессом, скорость которого максимальна в начале реакции и уменьшается по мере ее затухания.

Таким образом, наибольшую каталитическую активность продемонстрировал образец  $Ru/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$ , наименьшую -  $Pd/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$ .



# 5.4 Влияние природы предшественника наночастиц золота на каталитические свойства Au/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub> в реакции окисления монооксида углерода

Нанодисперсные золотосодержащие материалы являются перспективными катализаторами для самых различных процессов химической технологии [259, 260, 262, 265, 266]. В настоящее время особое внимание уделяется развитию водородной энергетики, применение технологий которой позволяет в значительной выбросов сократить количество вредных промышленности степени И автотранспорта. Большим успехом в этой области стало создание топливных элементов (ТЭ), в которых жесткие требования предъявляются к чистоте исходного получаемого путем паровой каталитической водорода, конверсии водородосодержащих соединений. Применение золотосодержащих композиций позволяет достигнуть высоких степеней очистки от СО. Перспективным является применение золотосодержащих катализаторов для очистки отходящих газов

214

автотранспорта, в частности, для решения так называемой проблемы «холодного» старта.

Золотосодержащие катализаторы обладают феноменальной низкотемпературной активностью в реакции окисления СО. Как показали результаты многочисленных исследований [476], для таких композиций характерно проявление размерного эффекта. Ключевую роль в формировании на поверхности носителя наночастиц золота оптимального размера играет выбор предшественника и способа импрегнирования на поверхность.

Для нанесения наночастиц золота применяли метод «нанесения осаждением» (DP), а также импрегнирование из дисперсии наночастиц золота, полученных методом радиационно-химического восстановления в обратно-мицеллярном растворе.

На приведенных дифрактограммах образцов 1, 2 и 4, представленных на рисунке 5.11, не наблюдается пиков, соответствующих металлическому золоту  $(2\theta = 38,2^{\circ}; 44,4^{\circ}$  и 64,5°) или оксиду золота  $(2\theta = 25,5^{\circ}; 30,2^{\circ}$  и 32,5°). Однако на электронных дифрактограммах отмечено присутствие точечных рефлексов металлического золота образцов (рисунок 5.12, в, е). Согласно результатам исследования количества нанесенной фазы, проведенного методом ISP, содержание золота составляет 0,62; 1,25 и 0,05 мас.% соответственно. Только для образца 3 зарегистрированы слабые рефлексы металлического золота, что обусловлено более высоким содержанием нанесенного компонента (2,13 мас.%).

Синтезированные образцы катализаторов имеют мезопористую структуру. Величина удельной поверхности составляет 82-84 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0,061-0,083 см<sup>3</sup>/г (таблица 5.2).



Рисунок 5.11 – Рентгенограммы синтезированных катализаторов Au/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub> с различным содержанием Au (мас.%.): 1 - 0,62; 2 - 1,25; 3 - 2,13; 4 - 0,05

Таблица 5.2 - Химический состав, текстурные, структурные и каталитические свойства образцов золота

Образец	Метод	Содержние	Удельная	Объем	Размер	Температура	
	получения	Аи, мас.%	поверхность,	пор,	частиц,	конверсии, °С	
		ISP-MS	$\mathbf{S}_{yд},\mathbf{M}^2/\Gamma$	V <sub>Σ</sub> ,	l, нм	50 %	90 %
				см <sup>3</sup> /г			
1	DP	0,62	84	0,072	3-4	46	55
2	DP	1,25	83	0,083	3-4	21	25
3	DP	2,13	84	0,074	6-8	33	38
4	пропитка	0,05	82	0,061	не	2	4
					опред.		

Условия измерения активности: состав смеси: CO - 3,6 об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $N_2 - 3,6$  об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $N_2 - 3,6$  об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $N_2 - 3,6$  об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $N_2 - 3,6$  об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $N_2 - 3,6$  об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $N_2 - 3,6$  об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $N_2 - 3,6$  об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $N_2 - 3,6$  об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $N_2 - 3,6$  об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $N_2 - 3,6$  об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $O_2 -$ 

баланс, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>, объемная скорость ω 3600 ч<sup>-</sup>

216
Установлено, что полученные катализаторы проявляют достаточно высокую активность в реакции окисления монооксида углерода. Температура 50%-ной конверсии для образца 1 с содержанием золота 0,62 мас.% составляет 46°С, температура 90%-ной конверсии - 55°С. Для катализатора 2, содержащего золото в количестве 1,25 мас.%, температура 50%-ной конверсии снижается и составляет 21°С, а 90%-ное окисление в этом случае наблюдается уже при температуре 25°С. Однако при дальнейшем увеличении содержания золота (образец 3) происходит повышение температуры 50%-ной конверсии до 33°С, и 90%-ной конверсии - 38°С. Наиболее высокая каталитическая активность обнаружена для образца 4, содержащего наночастицы золота, полученные методом радиационно-химического синтеза. В данном случае реакция окисления СО завершается уже при 4°С, несмотря на значительно более низкое содержание активного компонента (0,05 мас.%).

Для выяснения причин наблюдаемого явления были проведены исследования дисперсности и электронного состояния частиц золота.

Анализ обзорных снимков (рисунок 5.12) позволяет сделать вывод о полидисперсности частиц нанесенного золота для образцов 1-3. Для образцов 1 и 2 наряду с мелкими частицами размером 1-2 нм, присутствуют и одиночные крупные размером 6-7 нм. Размер частиц золота составляет 3-4 нм (рисунок 5.13). При увеличении количества нанесенного золота до 2,1 мас.% происходит укрупнение частиц, о чем свидетельствует увеличение размера до 6-8 нм. Отмечено присутствие и незначительное количество агломерированных частиц размером 15-20 нм. Наблюдаемый характер распределения по размерам можно объяснить неоднородностью поверхности носителя, что приводит к формированию кластеров на участках с высокой адсорбционной способностью, а с более низкой – частиц более крупного размера [259, 477]. К сожалению, для образца 4 не удалось провести исследования методом ПЭМ, что обусловлено низким содержанием золота на поверхности носителя.



Рисунок 5.12 – Микрофотографии наночастиц золота на поверхности Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>: а, б – образец 2 (Au 1,25 мас.%); г, д – образец 3 (Au 2,13 мас.%); в, е – электроннограммы образцов 2 и 3



Рисунок 5.13 – Распределение по размерам частиц золота для катализаторов Au/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub> с различным содержанием активного компонента: образец 2 – 1,25 мас.%; образец 3 – 2,13 мас.%.

Исследования приповерхностного слоя катализаторов, проведенные методом РФЭС, показали, что спектры Au 4f имеют сложную структуру, что привело к необходимости описания их в виде суммы нескольких состояний. При разложении спектров на компоненты величины спин-орбитального расщепления Au 4f<sub>5/2</sub> – Au 4f<sub>7/2</sub> и характеристического отношения Au 4f<sub>5/2</sub>/Au 4f<sub>7/2</sub> были постоянными для всех состояний и равнялись 3,65 эВ и 0,75 соответственно (рисунок 5.14). Было установлено, что для золота в исследованных катализаторах характерны три состояния: Au<sup>0</sup>, Au<sup>+</sup> и Au<sup>+3</sup>.



Рисунок 5.14 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры линий 4f Au с разложением на индивидуальные компоненты для катализаторов Au/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub> с различным содержанием Au (мас.%.): A – 0,62; Б – 1,25; B – 2,13; Γ - 0,05

Наблюдаемое образование интерфейсных катионных форм золота Au<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup> обусловлено протеканием взаимодействия кластеров золота с дефектами кристаллической решетки носителя [259, 281, 285]. Первый дублет с энергией связи 83,55-87,20 эВ соответствует состоянию Au<sup>0</sup>. Для энергий связи пика Au 4f<sub>7/2</sub> состояния Au<sup>0</sup> характерен большой интервал величин (83,20 – 85,50 эВ), который зависит как от размера частиц, так и от взаимодействия с атомами других элементов и координационного числа [478]. Для чистой фольги золота энергия связи пика Au 4f<sub>7/2</sub> находится в пределах 83,95-83,96 эВ [478]. Компоненты с энергиями связи 84,25-87,90 и 85,55-89,20 эВ можно отнести к состояния Au<sup>+</sup> и Au<sup>3+</sup> соответственно. Энергия связи первого дублета, более низкая, чем у фольги, указывает на взаимодействие с атомами металлов носителя, наблюдаемое для ряда катализаторов [479]. Следует отметить, что при сравнении энергий связи были учтены различия в компенсации поверхностной зарядки, которая в ряде случаев проводилась по пику в спектре Ce 3d, обозначаемому как u''', энергия связи которого в данной работе принята 916,4 эВ.

Повышение содержания активного компонента приводит к увеличению доли металлического золота. Так, для образца катализатора 1, содержание золота в котором 0,62 мас.%, соотношение  $Au^{0}:Au^{\delta+}$  составляет 0,3, а для образца 2 (1,25 мас.%) - 2,3, что, по-видимому, обусловлено протекающим взаимодействием металлических частиц с анионными вакансиями носителя. По мере увеличения содержания нанесенного золота снижается количество вакансий, доступных для взаимодействия, что и приводит к повышению доли металлического золота, как это и наблюдается для образца катализатора 2. При дальнейшем повышении содержания нанесенного компонента величина соотношения остается практически постоянной и составляет 2,6. В этом случае происходит укрупнение частиц, что подтверждено проведенными исследованиями методом ПЭМ.

Для образца, полученного путем пропитки из дисперсии наночастиц золота, характерно достаточно высокое значение содержания металлического золота (66%). Возможно, это связано с тем, что при нанесении золота методом «нанесения осаждением» происходит более активное взаимодействие частиц золота с поверхностью, поскольку в процессе получения используется термическая обработка при температуре 400°С. В то время как, при нанесении золота методом пропитки условия получения значительно «мягче» - прокаливание образца проводили при температуре 120°С, что, вероятно, позволяет сохранить большую долю металлического золота.

Импрегнирование дисперсии наночастиц, полученных путем радиационнохимического синтеза, приводит к изменениям в электронном состоянии компонентов носителя – кислорода и церия, ЧТО следует из анализа фотоэлектронных спектров Ce 3d и O 1s (рисунки 5.15, 5.16). В данном случае образование Ce<sup>3+</sup>, что является следствием взаимодействия происходит компонентов носителя с примесями органических веществ, адсорбированных на поверхности материала. Вероятно, появление небольшого количества Ce<sup>3+</sup> (около 9 ат.%) вносит свой вклад в формирование высокоактивной каталитической фазы. Несмотря на достаточно большой объем работ, посвященных исследованию каталитических свойств золото-церийсодержащих катализаторов, однозначного ответа о причинах проявления высокой активности до сих пор не получено. Авторы [274, 275, 477, 479] связывают проявление низкотемпературной каталитической с образованием твердого раствора  $Au_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ активности с высокой подвижностью кислорода, который находится в активированном состоянии и принимает участие в каталитической реакции. В работе [259] показано, что активность определяется наличием наночастиц металлического золота и его интерфейсных катионных форм.



Рисунок 5.15 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры линий 3d Се катализаторов Au/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-8</sub>: 1 – образец 4 (нанесение наночастиц золота, синтезированных путем радиационно-химического восстановления в обратномицеллярной дисперсии); 2 – образец 2 (импрегнирование золота проводилось по методу нанесения – осаждения)



Рисунок 5.16 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры линий 1s О для катализаторов Au/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub> с различным содержанием золота:

1 – образец 1 (0,62 мас.%); 2 – образец 4 (0,05 мас.%); 3 – образец 2 (1,25 мас.%); 4 – образец 3 (2,13 мас.%)

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности использования для нанесения дисперсию наночастиц золота, синтезированных путем радиационно-химического восстановления в обратномицеллярной дисперсии, что позволяет значительно снизить содержание

дорогостоящего активного компонента. Установлено, что каталитически активной формой в катализаторах Au/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2- $\delta$ </sub> полученных методом «нанесенияосаждения», являются наночастицы металлического золота и его интерфейсные катионные формы. При этом наиболее высокая активность наблюдается при содержании золота 1,25 мас.%, при этом происходит формирование наночастиц золота размером 3-4 нм, а соотношение Au<sup>0</sup>:Au<sup> $\delta+</sup>$ </sup> составляет 2,3.

#### 5.5 Выводы по главе 5

Исследование возможности применения трехкомпонентного твердого раствора  $Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$ показало целесообразность дальнейшего использования в качестве носителей активного компонента – Pt, Pd, Ru и Au. Применение прекурсоров – ацетилацетонатов платиноидов приводит К формированию высокоактивных каталитических систем в реакциях окисления СО, CH<sub>4</sub> + CO, CO + NO и дожига сажи. В процессах газофазного окисления активность катализаторов возрастает в ряду  $Ru \rightarrow Pd \rightarrow Pt$ . Показана роль эффекта сильного взаимодействия «металл-носитель» в формировании поверхностных наноструктур. Для платиновых катализаторов взаимодействие «металл-носитель» приводит к образованию оксидных наноструктур с зарядовым числом Pt<sup>2+</sup> и Pt<sup>4+</sup>. Согласно результатам XANES-спектроскопии, проведение восстановления позволяет увеличить содержание Pt<sup>2+</sup> с 51,1 [474] до 75 % и, соответственно, уменьшить содержание Pt<sup>4+</sup> с 48,9 [474] до 25 %.

Для палладиевых катализаторов наблюдается противоположная тенденция. Образцы в окисленной форме проявляют более высокую каталитическую активность, чем в восстановленной. В процессе восстановления катализатора происходит формирование наночастиц палладия размером 6-8 нм, суммарное содержание которых, по данным XANES-спектроскопии, составляет 45%. Однако поверхностная наноструктура Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> обладает более высокой активностью в реакции окисления CO. Значения величины активности платиновых и палладиевых катализаторов с содержанием 1 и 2 мас.% являются близкими между собой, что подчеркивает нецелесообразность применения катализаторов с высоким содержанием платиноидов.

Для рутениевого катализатора эффект сильного взаимодействия «металлноситель» выражен в меньшей степени. Содержание металлической фазы в данном случае 44 мол.%. По величине активности в реакциях газофазного катализа рутениевые образцы в значительной мере уступают платиновым и палладиевым катализаторам, что, по-видимому, обусловлено его электронным строением. В дожиге сажи, протекающим путем контакта частиц сажи и катализатора, рутениевые катализаторы являются наиболее активными, что позволяет их рекомендовать для дальнейшего рассмотрения в качестве компонентов сажевого фильтра.

Синтезированный материал Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub> был рассмотрен в качестве носителя для наночастиц золота, нанесение которых проводилось методом «нанесения осаждением» (DP). В зависимости от содержания активного компонента (0,62; 1,25; 2,13 мас.%) происходит формирование частиц различного размера от 2-3 до 6-8 нм. Наблюдаемая зависимость каталитической активности от размера наночастиц золота обусловлена размерным эффектом, и является максимальной при содержании золота – 1,25 мас.%. Наиболее высокая каталитическая активность наблюдалась для катализаторов, нанесение наночастиц золота в которых проводилось из обратно-мицеллярном растворе. Несмотря на низкое содержание золота 0,05 мас.%, образец характеризуется чрезвычайно высокой каталитической активностью, И проявляет 90%-ная конверсия наблюдается уже при 4°С.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о целесообразности применения нанодисперсного носителя Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub> с флюоритоподобной структурой в качестве носителя активного компонента.

## Глава 6 СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ТЕКСТУРНЫХ И ДИСПЕРСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО И ГЛУБОКОЙ КОНВЕРСИИ СН4

Бикомпонентные каталитические композиции  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> проявляют высокую каталитическую активность в различных процессах экологического катализа. Проявление высокой каталитической активности  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> обусловлено редокс-превращениям компонентов:  $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> и формированием твердых растворов  $Mn_xCe_{1-x}O_2$ , в процессе образования которых происходит генерирование большого количества дефектов и анионных вакансий, способствующих повышению мобильности кислорода в кристаллической решетке.

Синтез твердых растворов Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> сопряжен с трудностями вследствие разницы в ионных радиусах марганца  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}(0,70 \text{ и } 0,52 \text{ Å по Белову и Бокию})$ соответственно) и церия Ce<sup>4+</sup> (0,88 Å) более 15%, что, согласно по правилу Вегарда, приводит к появлению ограниченной растворимости. В работах авторов [179-188, 191-206], посвященных синтезу и исследованию структурных особенностей и каталитической активности рассматриваемых материалов, содержатся сведения о химическом составе формирующихся твердых растворов и фазовом составе продуктов, которые в основном относятся к синтезу путем соосаждения соответствующих металлов. Информация гидроксидов формировании, 0 структуре, дисперсности твердых растворов Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, полученных путем соосаждения карбонатов и пероксидных соединений марганца и церия отсутствует. В связи с этим необходимо провести исследование области формирования твердых растворов методом соосаждения с использованием в качестве осадителей: смеси  $NH_4OH + H_2O_2$ ,  $(NH_4)_2CO_3$   $\mu$   $(NH_4)_2C_2O_4$ .

### 6.1 Выбор метода синтеза нанодисперсной композиции MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>

Исследования химического состава синтезированных соединений, проведенные методом ЭДА, показали, что для всех синтезированных образцов соотношение Mn:Ce соответствует заданному и составляет 1:1 (рисунок 6.1, таблица 6.1).



Рисунок 6.1 – Спектр ЭДА синтезированного образца MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>

Элемент	Весовой, %	Атомный, %
СК	12,9	18,5
O K	30,1	61,3
Cl K	1,5	1,4
Mn K	16,0	9,5
Ce L	39,5	9,3
Итого	100,0	100,0

Таблица 6.1 - Элементный анализ образца MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>

Для выбора условий прокаливания проводили исследования разложения прекурсоров композиции MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, полученных в процессе соосаждения

малорастворимых соединений, а также индивидуальных соединений соответствующих металлов методом дифференциально-термического анализа (ДТА).

На рисунке 6.2 (а) представлены кривые ДТА для индивидуальных компонентов: оксалата церия (кривая 1), оксалата марганца (кривая 2) и их смеси (кривая 3). Для всех образцов характерно присутствие эндопиков в области температур 160, 180 и 210°С, обусловленных удалением адсорбированной слабосвязанной воды. В интервале температур 280-360°С наблюдаются ярковыраженные экзопики, связанные с разложением оксалатов и кристаллизацией образующейся фазы.

Разложение образцов, полученных методом соосаждения более пероксосоединений, имеет простую картину ПО сравнению С вышеописанным (рисунок 6.2, б). На кривой ДТА гидроксидных соединений церия (кривая 1) отмечены только 2 эффекта: эндоэффект при 180°С и экзоэффект при 200°С, наличие которого обусловлено окислением Се<sup>3+</sup> и кристаллизацией новой фазы. Для осажденного гидроксида марганца (II), или точнее смеси гидроксидов марганца, присутствует экзопик при 240°С, что связано с возможным окислением оксида марганца (III) и образованием новой фазы. Наличие такого эффекта можно проследить и на кривой ДТА для прекурсора. На основании полученных результатов ТГ и ДТА можно констатировать, что физико-химические процессы: удаление слабосвязанной воды, разложение соединений осажденных И кристаллизация образующихся фаз - завершаются до температуры 400°С.



Рисунок 6.2 – Кривые дифференциально-термического анализа образцов, синтезированных оксалатным (А) и карбонатными (Б) способами и методом соосаждения пероксосоединений (Б): 1 – соединения церия, 2 –марганца и 3 – смесь соединений церия и марганца

Результаты исследования разложения прекурсоров, полученных карбонатным методом, приведены на рисунке 6.2 (в). Кривая ДТА разложения карбоната церия (кривая 1) имеет два пика: эндопик при температуре 100°С, обусловленный удалением несвязанной воды, и экзопик при температуре 280°С, который, по-видимому, объединяет несколько процессов: разложение карбоната окисление Се<sup>3+</sup> И церия, кристаллизацию диоксида церия. Кривая 2, соответствующая разложению карбоната марганца (III), имеет более сложный характер. Наряду с эндо-пиком при температуре 100°С, присутствует большое количество экзо-пиков при температурах 230, 255 и 570°С. Вероятно, что первые два связаны с разложением, окислением Mn<sup>2+</sup> до Mn<sup>n+</sup>, последние экзо-пики обусловлены разложением MnO<sub>2</sub> до Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, о чем свидетельствует наличие небольшого эндо-пика. На кривой ДТА для смеси карбоната церия (III) и марганца (III) данные пика, характерные исключительно для соединений марганца, отсутствуют, что дает основания предположить частичное или полное вхождение марганца в кристаллическую решетку диоксида церия, т.е. формирование твердого раствора.

Результаты исследования фазового состава синтезированных образцов, проведенные методом рентгеновской дифракции, приведены на рисунке 6.3. Из представленных дифрактограмм следует, что при оксалатном и карбонатном методах синтеза образуется бифазная система, состоящая из флюоритоподобного твердого раствора Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, идентифицируемого как диоксид церия, и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (таблица 6.2). Так, проведение синтеза карбонатным методом приводит к образованию твердого раствора Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, содержание которого составляет 89,3 мас.%, и  $Mn_3O_4 - 10,7$  мас.%. Для оксалатного способа наблюдаются аналогичные величины: твердый раствор Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> - 83,7 мас.%, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - 16,3 мас.%. На дифрактограмме образца, полученного методом соосаждения пероксидных соединений церия и марганца, наблюдаются только рефлексы, соответствующие кристаллической решетке диоксида церия, что дает основания предположить формирование твердого раствора  $Mn_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ . Параметр решетки синтезированного образца составляет 5,408 Å, что является очень близкой величиной к параметру чистого диоксида церия (5,4121 Å). Однако по данным [199], параметр решетки  $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  составляет 5,3519 Å. По-видимому, в данном случае происходит частичное образование твердого раствора, а оксиды марганца, не вошедшие в кристаллическую решетку, располагаются на поверхности частиц в виде ренгеноаморфной фазы [145]. Необходимо также отметить, что при разложении прекурсоров марганца, полученных в условиях, аналогичных синтезу композиций  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub>, образуется смесь оксидов  $Mn - Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3(cl80)$  и  $Mn_2O_3(oP80)$ , которые частично отсутствуют в продуктах термолиза прекурсоров.

Таблица 6.2 – Фазовый состав, величины удельной поверхности и каталитические свойства синтезированных образцов MnO<sub>X</sub>-CeO<sub>2</sub>

Образец		Фазовь	ій состав	Удельная	Темпе	ратура			
				поверх-	конвере	сии СО,			
				ность,	°C				
	CeO <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$Mn_2O_3$	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	${ m S}_{ m YZ,}{ m M}^2\!/{ m \Gamma}$	50%	90%		
		(tl28)	(cl80)	(oP80)					
Метод соосаждения пероксосоединений									
CeO <sub>2</sub>	100	-	-	-	76	160	198		
MnO <sub>X</sub>	-	10,9	7,1	82	16	96	108		
MnO <sub>X</sub> -CeO <sub>2</sub>	100	-	-	-	121	65	78		
		К	арбонатні	ый метод					
CeO <sub>2</sub>	100	-	-	-	85	178	182		
MnO <sub>X</sub>	-	35,5	3,8	61,5	19	92	110		
MnO <sub>X</sub> -CeO <sub>2</sub>	89,3	10,7	-	-	109	80	92		
Оксалатный метод									
CeO <sub>2</sub>	100	-	-	-	29	177	206		
MnO <sub>X</sub>	-	84,4	15,6	-	26	125	142		
MnO <sub>X</sub> -CeO <sub>2</sub>	83,7	16,3	-	-	58	109	127		

Температура прокаливания образцов 500°С, продолжительность 3 часа Условия измерения каталитической активности: состав смеси: СО – 3,6 об.%, О<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>, скорость газовой смеси 1800 ч<sup>-1</sup>



Рисунок 6.3 – Рентгенограммы композиций MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, синтезированные оксалатным (1) и карбонатным (3) способами и методом соосаждения пероксосоединений (2). Температура прокаливания образцов 500°С, продолжительность 3 часа

Косвенным подтверждением образования твердых растворов является увеличение величины удельной поверхности образцов относительно данного параметра индивидуальных компонентов (таблица 6.2). Так, для образцов, полученных методом соосаждения пероксосоединений и карбонатов церия и марганца, величина удельной поверхности составляет 121 и 109 м<sup>2</sup>/г соответственно, что значительно выше величины удельной поверхности для чистого CeO<sub>2</sub> (76 и 85 м<sup>2</sup>/г). Аналогичная тенденция наблюдается также для композиций, полученных оксалатным методом.

Согласно результатам исследований, проведенных СЭМ. метолом синтезированные образцы обладают различной морфологией. Так, частицы материала, полученного методом соосаждения пероксосоединений, имеют сферическую форму, размер которых составляет менее 0,1 мкм. Размер частиц образца, синтезированного карбонатным методом, не превышает 0,2 мкм. Частицы материала, синтезированного оксалатным методом, имеют хорошо окристаллизованную структуру, средний размер которых составляет 3 мкм, что обусловлено необходимостью проведения синтеза при температуре 70°С вследствие ограниченной растворимости оксалата аммония.

Исследование каталитической активности в реакции окисления СО синтезированных композиций  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> показало, что независимо от метода синтеза для изученных материалов наблюдается явление синергизма (рисунки 6.4-6.6), что связано с образованием твердых растворов  $Mn_xCe_{1-x}O_2$ . Наиболее каталитически активными являются образцы, полученные методом соосаждения пероксосоединений (рисунок 6.7), для которых температура 50%-ной конверсии составляет 68°C, в то время как для композиций, синтезированных карбонатным методом, - 80°C, оксалатным - 109°C. Температура 90%-ной конверсии составляет на катализаторах, полученных методом соосаждения пероксосоединений, при 81°C, карбонатным способом - 92°C, оксалатным - 127°C.

Таким образом, для дальнейшего изучения целесообразно рассматривать как наиболее каталитически активные системы, синтезированные методом соосаждения пероксосоединений и карбонатным способом.



Рисунок 6.4 – Зависимость конверсии СО (X) от температуры на катализаторах, синтезированных методом осаждения пероксосоединений: 1 - MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, 2 - MnO<sub>x</sub>, 3 - CeO<sub>2</sub>. Условия измерения каталитической активности: состав смеси: CO – 3,6 об.%, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, скорость газовой смеси 1800 ч<sup>-1</sup>



Рисунок 6.5 – Зависимость конверсии CO (X) от температуры на катализаторах, синтезированных карбонатным методом: 1 - MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, 2 - MnO<sub>x</sub>, 3 - CeO<sub>2</sub> Условия измерения каталитической активности: состав смеси: CO – 3,6 об.%, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, скорость газовой смеси 1800 ч<sup>-1</sup>



Рисунок 6.6 – Зависимость конверсии СО (X) от температуры на катализаторах, синтезированных оксалатным методом: 1 - MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, 2 - MnO<sub>x</sub>, 3 -

CeO<sub>2</sub>.Условия измерения каталитической активности: состав смеси: CO – 3,6

об.%,  $O_2 - 8,0$  об.%,  $N_2 -$  баланс, скорость газовой смеси 1800 ч<sup>-1</sup>



Рисунок 6.7 – Зависимость конверсии СО (X) от температуры на катализаторах MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, синтезированных методами: 1 – соосаждение пероксосоединений

марганца и церия, 2 – карбонатный способ, 3 – оксалатный способ Условия измерения каталитической активности: состав смеси: СО – 3,6 об.%, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, скорость газовой смеси 1800 ч<sup>-1</sup>

## 6.2 Бикомпонентные каталитические композиции Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, синтезированные методом соосаждения пероксидных соединений церия и марганца

Для исследования границ формирования твердых растворов Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> методом соосаждения соединений марганца и церия проводили изучение фазового состава композиции MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> при различных соотношениях металлов. На рентгенограммах, приведенных на рисунке 6.8, можно выделить наличие ярко-выраженных рефлексов при 20 = 28,6; 33,2; 47,5; 56,3; 59,2; 69,4; 76,7; 79,1 и 88,4, что соответствует граням (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) кубической решетки диоксида церия (JCPDS № 81-0792). При этом не обнаружено присутствия рефлексов, которые можно было бы отнести к кислородсодержащим соединениям марганца, что позволяет предложить образование твердых растворов на основе кристаллической решетки CeO<sub>2</sub>. Подтверждением допущения является уменьшение параметра кристаллической решетки флюориоподобной фазы, рассчитанного по рефлексу (111), относительно образца CeO<sub>2</sub> (таблица 6.3) вследствие реперного введения В состав кристаллической решетки диоксида церия ионов меньшего размера Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> (0,70 и 0,52 Å по Белову и Бокию) по сравнению с ионом Ce<sup>4+</sup> (0,88 Å). Наблюдаемое изменение параметра решетки незначительно и составляет 5,405-5,409 Å, не смотря на достаточно большую разницу в ионных радиусах. При инкорпорировании ионов марганца, имеющих более низкую валентность, происходит генерирование анионных вакансий и образование иона Се<sup>3+</sup>, имеющего больший ионный радиус (1,02 Å), что в свою очередь приводит к увеличению параметра решетки.

При повышении содержания марганца до 30 мол. % (кривая 3, рисунок 6.8) наблюдается появление слабых рефлексов, принадлежащих кислородсодержащим соединениям марганца. При дальнейшем увеличении содержания марганца до 50 мол.% наблюдается рост их интенсивности.





Рисунок 6.8 – Рентгенограммы синтезированных композиций  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> с различным содержанием Mn (мол.%): 1 - 10; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40; 5 - 50

ŀ	Сристаллогра параметр	фические ъь, Å		Размер	C	N/	Температура конверсии	
CeO <sub>2</sub> (Fm3m)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I a3)	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (I4 <sub>1</sub> /amd)		частиц, ПЭМ, нм	Зуд, м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma,}$ $cM^3/\Gamma$	CO, °C	
а	а	а	с				T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>
5,405	-	-	-	8-10	79	0,123	136	232
5,409	-	-	-	8-10	88	0,180	124	221
5,405	-	-	-	8-10	91	0,219	114	216
5,403	9,4417	5,7921	9,4703	6-8	96	0,216	110	210
5,406	9,4419	5,7920	9,4702	6-8	121	0,251	103	205
	F CeO <sub>2</sub> (Fm3m) a 5,405 5,409 5,405 5,403 5,406	Кристаллогра параметр СеО <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fm3m) (I а3) а а 5,405 - 5,409 - 5,405 - 5,405 - 5,403 9,4417 5,406 9,4419	Кристаллографические параметры, ÅCeO2 (Fm3m)Mn2O3 (I a3)Mn3O4 (1)aaa5,4055,4095,4055,4039,44175,79215,4069,44195,7920	Кристаллографические параметры, ÅCeO2 (Fm3m)Mn2O3 (I a3)Mn3O4 (I41/amd)aaac5,4055,4095,4055,4039,44175,79219,47035,4069,44195,79209,4702	Кристаллографические параметры, ÅРазмер частиц, ПЭМ, нмCeO2 (Fm3m)Mn2O3 (I a3)Mn3O4 (I41/amd)Размер частиц, ПЭМ, нМaaac5,4055,4098-105,4058-105,4058-105,4058-105,4059,44175,79219,47035,4069,44195,79209,4702	Кристаллографические параметры, ÅРазмер частиц, ПЭМ, $Mn_2O_3$ (I а3)Размер частиц, ПЭМ, $MM$ Syd, $M^2/\Gamma$ aaac5,4058-105,4098-105,4058-105,4058-105,4058-105,4058-105,4058-105,40515,4039,44175,79219,47036-8965,4069,44195,79209,47026-8121	Кристаллографические параметры, ÅРазмер частиц, ПЭМ, $Mn_2O_3$ (ГаЗ) $Mn_3O_4$ (I4 $_1$ /amd)CeO2 (Fm3m)Mn_2O3 (I a3)Mn_3O_4 (I4 $_1$ /amd)Размер частиц, ПЭМ, $HM$ Sya, $M^2/\Gamma$ V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /Гaaac00.1235,4058-10790,1235,4098-10880,1805,4058-10910,2195,4039,44175,79219,47036-8960,2165,4069,44195,79209,47026-81210,251	

Таблица 6.3 – Кристаллографические параметры, дисперсные и текстурные характеристики синтезированных образов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> методом соосаждения пероксосоединений марганца и церия

Условия измерения каталитической активности: состав смеси: CO – 1,0 об. %, O<sub>2</sub> – 8,0 об. %, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость 10000 ч<sup>-1</sup>

Исследование поверхностного слоя синтезированных материалов при соотношении Mn:Ce = 1, проведенное методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, подтверждает вышесказанное. Соотношение ионов марганца и церия составляет 1,6, что свидетельствует об обогащении поверхностных слоев ионами марганца. Это может быть обусловлено тем, что только часть ионов марганца входит в кристаллическую решетку диоксида церия, в то время как оставшаяся часть присутствует в виде рентгеноаморфных кислородсодержащих соединений марганца, не идентифицируемых методом рентгеновской дифракции. Полученные данные коррелируют с результатами, представленными в работе [146], в которой показано, что ионы малых размеров, к которым относятся  $Mn^{3+}$  и Cu<sup>2+</sup>, не входят в кристаллическую решетку диоксида церия, а присутствуют в форме оксидных кластеров на поверхности частиц диоксида церия. В то же время результаты других авторов [180-182,186-189] указывают на формирование как отдельной фазы  $Mn_xCe_{1-x}O_2$ , так двух фаз: твердого раствора и оксида марганца.

На приведенной микрофотографии ПЭМ (рисунок 6.9) видно, что образцы имеют агломерированную структуру мозаичного типа. Частицы имеют форму, близкую к сферической, средний размер которых составляет 9 ± 1 нм.

Введение в состав катализатора марганца приводит к увеличению удельной поверхности и общего объема пор, что обусловлено формированием твердых растворов замещения, приводящих к образованию дефектной структуры (таблица 6.3). Как показали исследования текстурных характеристик, проведенные методом низкотемпературной адсорбции азота, образцы имеют мезопористую структуру, о чем свидетельствует наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса (рисунок 6.10).



Рисунок 6.9 – Микрофотография ПЭМ образца Мп<sub>0,1</sub>Се<sub>0,9</sub>О<sub>2</sub>



Рисунок 6.10 – Изотермы адсорбции-десорбции азота синтезированных композиций MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> с различным содержанием Mn (мол.%): 1 - 20; 2 – 30; 3 - 40; 4 – 50

Следует отметить, что форма гистерезиса меняется с повышением содержания марганца (рисунок 6.10). По-видимому, это связано с тем, что оксиды марганца, не вошедшие в состав твердого раствора, располагаются на поверхности частиц и тем самым препятствуют агрегированию, повышая тем самым дисперсность порошка.

Синтезированные твердые растворы  $Mn_xCe_{1-x}O_2$  демонстрируют высокую каталитическую активность (таблица 6.3). При содержании марганца до 30 мол. % каталитические свойства обусловлены твердыми растворами, а с увеличением содержания марганца реакция окисления СО протекает с участием твердого раствора  $Mn_xCe_{1-x}O_2$  и высокодисперсных фаз оксидов марганца.

#### Влияние температуры прокаливания

Процесс формирования твердого раствора  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> в значительной степени обусловлен температурным режимом прокаливания: температурой прокаливания и продолжительностью [200]. В результате температурного воздействия происходит усиление термодиффузионных процессов, что приводит к увеличению содержания марганца в кристаллической решетке твердого раствора. В литературных источниках отсутствуют сведения о влиянии температурного режима на фазовый состав, текстурные характеристики композиции  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub>, синтезированного методом соосаждения пероксосоединений соответствующих металлов, что и обуславливает необходимость проведения данных исследований.

Согласно результатам элементного анализа образцов, проведенного с использованием метода энергодисперсионного анализа, соотношение Ce:Mn составляет 1:1, что соответствует заданным условиям эксперимента.

Результаты исследования влияния температуры прокаливания на формирование композиции MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, выполненные методами рентгеновской и электронной дифракции представлены на рисунках 6.11 и 6.12. Показано, что при температуре прокаливания прекурсора 400°C происходит образование рентгеноаморфного соединения, о чем свидетельствует отсутствие дифракционных рефлексов на рентгенограмме (кривая 2, рисунок 6.11) и диффузные гало на электроннограмме образца (рисунок 6.12, а). На дифрактограмме образца,

прокаленного при температуре 400°С в течение 4 часов, наблюдается появление рефлексов (кривая 3, рисунок 6.11), соответствующих кристаллической структуре диоксида церия. Пиков, относящихся к кислородным соединениям марганца, не обнаружено. Однако на электроннограмме, приведенной на рисунке 6.12 в, отмечено присутствие слабых рефлексов оксида марганца (III). Формирование кристаллической структуры твердых растворов на основе кристаллической решетки диоксида церия наблюдается при более высокой температуре 550°С (кривая 5, рисунок 6.8).

Образование твердых растворов сопровождается резким увеличением удельной поверхности и пористости (таблица 6.4) [105]. Величина удельной поверхности образцов, прокаленных при температурах 400 и 550°С, составляет 98 и 121 м<sup>2</sup>/г соответственно, в то время как для чистого диоксида церия эти величины равны 66 и 69 м<sup>2</sup>/г. При этом наблюдается развитие пористости: суммарный объем пор MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> увеличивается до 0,253 см<sup>3</sup>/г против 0,153 см<sup>3</sup>/г для CeO<sub>2</sub>.

При увеличении продолжительности прокаливания с 2 до 8 часов, согласно данным рентгеновской дифракции, идентифицированы рефлексы фазы оксида марганца (III). Для образующегося твердого раствора параметр кристаллической решетки составляет 5,3810 Å против 5,4167 Å для чистого диоксида церия. Расчет размера ОКР, проведенный по уравнению Селякова-Шерера, показывал, что при увеличении продолжительности термической обработки происходит укрупнение размера частиц Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> до 9,7 нм, оксида марганца (III) – до 17 нм.



Угол, 20, град

Рисунок 6.11 - Рентгенограмма синтезированных композиций MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> (соотношение компонентов Mn:Ce = 1:1) 1 – диоксид церия, 2- MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, температура прокаливания 400°C, продолжительность 2 ч; 3- MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, температура прокаливания 400°C, продолжительность 4 ч; 4- MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, температура прокаливания 550°C,продолжительность 8 ч; 5- MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, температура прокаливания 800°C, продолжительность 2 ч



Рисунок 6.12 - Электроннограммы образцов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>: А - температура прокаливания 400°С, продолжительность 2 ч; В - MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, температура прокаливания 400°С, продолжительность 4 ч; С - MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, температура прокаливания 550°С, продолжительность 8 ч; Д - MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, температура прокаливания 800°С, продолжительность 2 ч

Химический	Кристаллогр	Сристаллографические хара		характеристики фаз		Текстурные характ	еристики			
состав	твердого рас	твора на осно	ове CeO <sub>2</sub> и Mn <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	частиц по					
	Ce	$O_2$	$O_3$	данным	Удельная	Общий объем				
	Параметр	Размер	Параметр Размер П		ПЭМ,		поверхность,			
	решетки,	ОКР,	решетки,	ОКР,	L, нм	$S_{yd}$ , м <sup>2</sup> /г	пор,			
	а, нм	HM	а, нм	HM			$V_{\Sigma}, cM^{3}/\Gamma$			
Температура прокаливания 400°С продолжительность 2 ч										
CeO <sub>2</sub>	-	-	-	-	7-8	66	0,152			
MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	-	-	-	-	3-5	98	0,253			
Температура п	рокаливания	550°С продол	пжительность 2	Ч						
CeO <sub>2</sub>	5,4163	-	-	-	9-10	65	0,153			
MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	5,3840	12,0	-	-	8-10	121	0,251			
Температура прокаливания 550°С, продолжительность 8 ч										
MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	5,3810	9,7	9,5598	17	8-10	34	0,062			
Температура прокаливания 800°С продолжительность 2 ч										
MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	5,4150	35,1	9,4210	53	25-30	23	0,012			

		1					
$120114112 6 4 - K_1$	пистаплогра	фические ха	пактепистики	писперсни	ле и тексту	пные хар	актеристики
ruomigu o. r	pho101101 pd	φn icenne Au	pukrephermkn	, днеперени	ne n rekery	prible Aup	antepnetman



Рисунок 6.13 – Микрофотографии ПЭМ синтезированных образцов: 1 – диоксид церия, 2 - MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, температура прокаливания 400°С, продолжительность 2 ч; 3 - MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, температура прокаливания 550°С, продолжительность 2 ч; 4 - MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, температура прокаливания 550°С, продолжительность 8 ч; 5 - MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, температура прокаливания 800°С, продолжительность 2 ч

Исследования, проведенные методом ПЭМ, показали, что средний размер частиц композиции MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> увеличивается до 8-10 нм, а удельная поверхность материала резко уменьшается и составляет 34 м<sup>2</sup>/г (рисунок 6.13). Прокаливание при температуре 800°C сопровождается дальнейшим укрупнением частиц до 25-30 нм и, как следствие, деградацией удельной поверхности до 23 м<sup>2</sup>/г (рисунок 6.14).



Рисунок 6.14 – Зависимость удельной поверхности композиции MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> от температуры прокаливания

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод о низкой термической устойчивости бикомпонентной системы MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, что приводит к ограничению возможной области эксплуатации катализатора и необходимости введения добавок (например, Zr), способствующих повышению термостойкости материала.

# 6.3 Термическая стабильность и каталитическая активность MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> и MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> в реакции окисления CO

Для повышения термической устойчивости MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, соотношение Mn:Ce в котором составляло 1:1, осуществляли промотирование ионами Zr<sup>4+</sup> в количестве 10 мол.%. Синтез материалов проводили методом соосаждения.

Как показали результаты исследований, проведенных методом рентгеновской дифракции, синтезированные материалы являются многокомпонентной системой (рисунок 6.15). Наблюдаемые рефлексы при 20 = 28,6; 33,2; 47,5; 56,3; 59,2; 69,4; 76,7; 79,1 и 88,4 соответствуют граням (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) кубической решетки диоксида церия (JCPDS 81-0792). Максимумы при 20 = 23,1; 32,9; 38,4; 45,2; 47,5; 49,4; 55,2; 57,0 относятся к граням (211), (222), (400), (332), (431), (440), (622) кубической решетки Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 24-0508). Также отмечено присутствие небольшой группы рефлексов слабой интенсивности, которая может быть охарактеризирована как Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 89-4837). Для образцов MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> не наблюдалось пиков, соответствующих соединениям циркония, что указывает на встраивание ионов  $\mathrm{Zr}^{4+}$ в кристаллическую решетку диоксида церия.

Количественный анализ дифрактограмм, выполненный методом Ритвельда, показал, что основным компонентом синтезированных материалов является флюоритоподобная фаза (таблица 6.5). Установлено, что для MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> и MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> содержание рассматриваемой фазы составляет 64 и 76 мол.% соответственно. Исследования элементного состава, проведенного методом энергодисперсионного анализа, содержание диоксида церия не превышает 50 мол.%, и это соответствует заданному условиями эксперимента соотношению Mn:Ce=1:1.. Очевидно, что в данном случае наблюдаемое повышенное содержание флюоритоподобной фазы обусловлено формированием твердых растворов замещения Mn-Ce-O и Mn-Zr-Ce-O на основе кристаллической решетки диоксида церия.



Рисунок 6.15 – Рентгенограммы синтезированных образцов:

1 – MnO<sub>x</sub>- CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°С, продолжительность прокаливания 2 ч);
2 - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°С, продолжительность прокаливания 2 ч);
3 - MnO<sub>x</sub>- CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°С, продолжительность 3 часа);
4 - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°С, продолжительность 3 часа);

Подтверждением этого утверждения является уменьшение параметра кристаллической решетки фазы CeO<sub>2</sub>, рассчитанного по рефлексу (111), относительно реперного образца CeO<sub>2</sub> (таблица 6.5), что обусловлено введением в состав кристаллической решетки диоксида церия ионов меньшего размера  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  (0,70 и 0,52 Å по Белову и Бокию) и  $Zr^{4+}$  (0,82 Å) по сравнению с ионом Ce<sup>4+</sup> (0.88 Å).

Таблица 6.5 – Кристаллографические характеристики синтезированных образцов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> и MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>- CeO<sub>2</sub>

	CeO <sub>2</sub> (Fm	3m)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I	a3)	$Mn_3O_4$ (I4 <sub>1</sub> /amd)				
	Параметр,	мол.	Параметр,	мол.	Параметр,	Параметр,	мол.		
	a, A	%	a, A	%	a, A	с, А	%		
CeO <sub>2</sub>	5,4163	100	-	-	-	-	-		
MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	5,3842	64	9,4417	29	5,7921	9,4703	7		
MnO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> - CeO <sub>2</sub>	5,3683	76	9,4161	16	5,6347	9,4502	8		
Изот	Изотермическая выдержка 800°С, продолжительность 3 часа								
CeO <sub>2</sub>	5,4109	100	-	-	-	-	-		
MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	5,3563	73	9,4091	22	5,7531	9,4682	5		
MnO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> - CeO <sub>2</sub>	5,3640	85	9,4138	10	5,6153	9,4412	5		

Проведение изотермической выдержки при температуре 800°С в течение 3 часов приводит к увеличению содержания флюоритоподобной фазы в образце MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> до 73 и для MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> до 85 мол. %, что является результатом усиления термодиффузионных процессов, приводящих к дальнейшему инкорпорированию марганца в кристаллическую решетку диоксида церия.

Синтезированные материалы имеют форму близкую к сферической (рисунок 6.16), а размер частиц образцов, прокаленных при температуре 550°С, примерно одинаков и составляет 8-10 нм. Для материалов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, подвергнутых температурной выдержке при температуре 800°С, размер частиц увеличивается до

30-35 нм. В то время как для частиц цирконийсодержащего образца наблюдается укрупнение до 20-25 нм, что указывает на более высокую термическую стабильность материала.



Рисунок 6.16 - Микрофотографии ПЭМ синтезированных образцов: A –MnO<sub>x</sub>- CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°С, продолжительность прокаливания 2 ч); Б - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°С, продолжительность прокаливания 2 ч); В - MnO<sub>x</sub>- CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°С, продолжительность 3 часа); Г - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°С, продолжительность 3 часа)
Синтезированные материалы имеют мезопористую структуру (таблица 6.6). Удельная поверхность образца  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> составляет 121 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0,251 см<sup>3</sup>/г. Для цирконийсодержащего образца наблюдается увеличение удельной поверхности до 155 м<sup>2</sup>/г и пористости до 0,353 см<sup>3</sup>/г, что обусловлено образованием более дефектной структуры в результате допирования ионами Zr<sup>4+</sup>. Материал MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> обладает низкой термической стойкостью, которая выражается в деградации удельной поверхности при высокотемпературном воздействии до 25 м<sup>2</sup>/г. В то время как для ZrO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> снизились удельная поверхность 0,202 см<sup>3</sup>/г.

Таблица 6.6 – Дисперсные характеристики и каталитические свойства синтезированных образцов в реакции окисления СО

Образец	Размер	Удельная	Общий	Температура			
	частиц,	поверхность,	объем пор,	окисления,			
	l, нм	${f S}_{YZ,}{f m}^2\!/\Gamma$	$V_{\Sigma,} c m^3 / \Gamma$	T, ℃			
				T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>		
MnO <sub>x-</sub> CeO <sub>2</sub>	8-10	121	0,251	70 80			
$MnO_x$ - $ZrO_2$ - $CeO_2$	8-10	155	0,353	105 118			
Изотермическая выдержка 800 °С, продолжительность 3 ч							
MnO <sub>x-</sub> CeO <sub>2</sub>	30-35	25	0,172	151	178		
$MnO_x$ - $ZrO_2$ - $CeO_2$	20-25	43	0,202	124	152		

Условия измерения каталитической активности: состав смеси: CO – 3,6 об.%, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, скорость газовой смеси 3600 ч<sup>-1</sup>

Для синтезированных образцов наблюдается высокую активность в реакции окисления СО (рисунок 6.17). Температура 50%-ная конверсии в присутствии MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> составляет 70°C, 90%-ная конверсия – при 80°C, что выше каталитической активности чистого диоксида церия (таблица 3.1). Введение в состав композиции циркония приводит к повышению температуры окисления: T<sub>50%</sub> - 105°C, T<sub>90%</sub> - 118°C. Наблюдаемое снижение каталитической активности

обусловлено снижением содержания активных компонентов катализатора, в данном случае марганца и церия. Однако для материалов, подвергнутых термическому старению, наблюдается обратная тенденция, и цирконийсодержащий образец оказывается активнее бикомпонентной системы. Температура 50%-ной конверсии СО для  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> составляет 151°C, в то время как для  $MnO_x$ -ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> - 124°C. Аналогичная тенденция сохраняется и для температуры 90%-ного конверсии:  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> и  $MnO_x$ -ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> - 178°C и 152°C.



Рисунок 6.17 - Зависимость конверсии монооксида углерода (X) от температуры процесса в присутствии синтезированных образцов:1 – MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°C, продолжительность прокаливания 2 ч); 2 - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°C, продолжительность прокаливания 2 ч); 3 - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°C,

продолжительность 3 часа); 4 - MnO<sub>x</sub>- CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°С, продолжительность 3 часа)

Условия определения активности: состав смеси: CO – 3,6 об.%, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, скорость газовой смеси 3600 ч<sup>-1</sup>

Исследования электронного состояния компонентов приповерхностного слоя синтезированных катализаторов показали следующее. Спектры высокого разрешения Ce 3d синтезированных образцов имеют сложную структуру вследствие спин-орбитального взаимодействия (рисунок 6.18), в результате которого происходит расщепление на два подуровня Се 3d<sub>5/2</sub> и Се 3d<sub>3/2</sub>, что приводит к появлению максимумов с энергиями связи 882,09; 888,35; 898,07; 961,0 эВ, а также пика и<sup>///</sup> в области 916,39 эВ, возникающего в результате фотоэмиссии электрона с уровня Се 3d и характерного исключительно для состояния Се<sup>4+</sup> [20, 203, 478]. Сопоставительный анализ спектров исследованных катализаторов показал, что состояние ионов церия, не смотря на введение в кристаллическую решетку диоксида церия ионов Mn<sup>3+</sup> и Zr<sup>4+</sup> и проведения изотермической выдержки, остается неизменным и составляет Се<sup>4+</sup>.

Как показал анализ спектров основного уровня Zr 3d исследованных материалов, представленных на рисунке 6.19, максимумы с энергиями связи 182,1 эВ (Zr 3d<sub>5/2</sub>) и 184 эВ (Zr 3d<sub>3/2</sub>) соответствуют состоянию Zr<sup>4+</sup> [478].

Детальный анализ спектров высокого разрешения Mn 2p на компоненты (рисунок 6.20) показал, что марганец присутствуют в трех состояниях:  $Mn^{2+}$  ( $E_{cB}$  = 640,25-640,36 эВ),  $Mn^{3+}$  ( $E_{cB} = 641,48-641,63$  эВ) и  $Mn^{4+}$  ( $E_{cB} = 642,88-643,03$  эВ) [203, 478]. Следует отметить, что состояние ионов марганца в приповерхностном слое образцов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> и MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, прокаленных при 500°C, практически идентично (таблица 6.7). Преобладающим состоянием является Mn<sup>3+</sup>. Присутствие различных ионных форм Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> в приповерхностных слоях рассматриваемых композиций также было отмечено ранее [196]. После проведения изотермической выдержки при температуре 800°С наблюдается существенное изменение состояния приповерхностного слоя образцов. При этом содержание  $Mn^{3+}$  в образцах  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> и  $MnO_x$ -ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> снижается, происходит увеличение содержания ионов  $Mn^{2+}$  до 32 и 30%, соответственно, ионов  $Mn^{4+}$  (28 и 23 %). Мп<sup>3+</sup> обладающего содержания Наблюдаемое уменьшение наибольшей каталитической активности, является одной из причин снижения активности.



Энергия связи, Есв, эВ

Рисунок 6.18 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения Се 3d синтезированных образцов:

 $1 - MnO_x$ - CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°C, продолжительность

прокаливания 2 ч);

2 - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°С, продолжительность прокаливания 2 ч);

3 - MnO<sub>x</sub>- CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°С,

продолжительность 3 часа);

4 - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°С,

продолжительность 3 часа

256



Рисунок 6.19 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения Zr 3d синтезированных образцов:

1 -  $MnO_x - ZrO_2$ -CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°С,

продолжительность прокаливания 2 ч);

2 - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°С,

продолжительность 3 часа)

Таблица 6.7 - Электронное состояние компонентов Mn и O приповерхностного слоя
катализаторов MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub> и MnO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> - CeO <sub>2</sub>

	Результаты деконволюции спектров, %							
Образец	Mn 2p			O 1s				
	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	$O_v$	$0_2^{2-}$	$0_{2}^{-}$	ОН⁻, Н₂О
MnO <sub>x-</sub> CeO <sub>2</sub>	25	65	10	50	19	18	8	5
$MnO_x$ - $ZrO_2$ - $CeO_2$	27	60	13	69	13	9	5	4
Изотермическая выдержка 800 °С; продолжительность 3 часа								
MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	32	40	28	78	11	4	3	4
$MnO_x$ - $ZrO_2$ - $CeO_2$	30	47	23	76	13	6	2	3

В результате деконволюции спектров высокого разрешения O1s (рисунок 6.21) выделены следующие компоненты: решеточный кислород ( $E_{CB} = 529,17-529,24$  эВ), кислород, связанный с анионными вакансиями, O<sub>V</sub> ( $E_{CB} = 530,50$  эВ), активированные формы кислорода O<sub>2</sub><sup>-2</sup> ( $E_{CB} = 531,56$  эВ) и O<sub>2</sub><sup>-</sup> ( $E_{CB} = 532,92$  эВ), адсорбированная вода ( $E_{CB} = 533,16-533,39$  эВ) [128, 447-449]. Результаты разложения спектров O 1s на компоненты, представлены в таблице 6.7.

Исследования каталитической активности образцов  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> и  $MnO_x$ -ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> в реакции окисления CO показали наличие корреляции между содержанием кислорода O<sub>V</sub> и проявляемой активностью. В данном случае более высокая каталитическая активность образца  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub>, прокаленного при 550°C, обусловлена наличием более активного приповерхностного слоя, а именно большим содержанием кислорода O<sub>V</sub>. Наблюдаемое снижение содержания слабосвязанных форм кислорода при введении ионов Zr<sup>4+</sup> отмечено в работе [198] при исследовании приповерхностного слоя катализаторов Ce<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> методом РФЭС.



Рисунок 6.20 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения Mn 2p синтезированных образцов: A – MnO<sub>x</sub>- CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°C, продолжительность прокаливания 2 ч); Б - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°C, продолжительность прокаливания 2 ч); В - MnO<sub>x</sub>- CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°C, продолжительность 3 часа); Г - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°C, продолжительность 3 часа); Г - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°C,



Рисунок 6.21 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения O 1s синтезированных образцов: A –MnO<sub>x</sub>- CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°C, продолжительность прокаливания 2 ч); Б - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура прокаливания 550°C, продолжительность прокаливания 2 ч); В - MnO<sub>x</sub>- CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°C, продолжительность 3 часа);Г - MnO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (температура изотермической выдержки 800°C, продолжительность 3 часа)

800°C Проведение изотермической при температуре выдержки сопровождается изменением состояния приповерхностного слоя катализаторов, что является закономерным. Наблюдается значительное уменьшение содержания О<sub>V.</sub> что приводит к снижению активности материалов по сравнению с образцами, не подвергнутыми термическому воздействию. Содержание O<sub>V</sub> для MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> и MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> составляет 9 и 11% соответственно. При этом каталитическая активность MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> выше, чем для MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>. Очевидно, что промотирование ионами Zr<sup>4+</sup> позволяет в большей степени сохранить дисперсность материала, что положительным образом сказывается на кинетике протекания процесса окисления СО.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности проведения допирования бикомпонентных систем MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> ионами  $Zr^{4+}$ . Данный материал обладает более высокой термической устойчивостью ПО сравнению с  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub>, что позволяет улучшить эксплуатационные свойства катализатора в условиях воздействия высоких температур.

### 6.4 Влияние термической обработки на каталитическую активность нанодисперсной композиции Au/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> в реакции низкотемпературного окисления CO

Согласно проведенным исследованиям, каталитическая композиция Au/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, проявляет высокую активность в реакции окисления СО. Существенным недостатком носителя является его низкая термическая устойчивость, проводящая к снижению удельной поверхности и ухудшению каталитической активности, поэтому такие системы могут быть использованы в качестве носителей активной фазы для эксплуатации в области низких температур. Например, наночастицы золота могут проявлять активность даже в области температур ниже 0°С [255, 256].

Нанесение наночастиц золота на поверхность носителя MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, соотношение Mn:Се в котором составляло 1:1, проводили методом DP.

Синтезированные материалы демонстрируют высокую каталитическую активность в реакции окисления CO, о чем свидетельствуют данные, приведенные на рисунке 6.22. Наиболее активным является образец 1, при получении которого после нанесения наночастиц золота отсутствовала термическая обработка (таблица 6.8). В этом случае температура 50%-ной и 90%-ной конверсии составляют 35°C и 53°C соответственно. Для образца 2, термическая обработка которого проводилась при температуре 200°C, наблюдается небольшое снижение каталитической активности, при этом происходит повышение температуры 50%-ной конверсии до 41°C. Конверсия 90% наблюдается при температуре 63°C. Наименее активным является катализатор 3 (температура прокаливания 400°C). В данном случае температура 50%-ного окисления составляет 50°C, а 90%-ная конверсия происходит при 74°C.



Рисунок 6.22 – Зависимость степени конверсии СО (X) от температуры прокаливания Au/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> : 1 – непрокаленный, 2 – 200°С, 3 – 400°С, продолжительность термообработки 2 ч

Условия измерения каталитической активности: состав смеси: CO – 1,0 об.%, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора – 0,3 г, скорость газовой смеси 10000 ч<sup>-1</sup>

050000	Температура	Удельная	Общий	Темпе	ратура
№	прокаливания	поверхность,	объем пор,	конверсии СО, Т, °С	
• \_	образца	$\mathbf{S}_{\mathrm{yd}},\mathrm{M}^{2}/\Gamma$	$V_{\Sigma}, c M^{3/\Gamma}$	50%	90%
1	непрокаленный	115	0,18	35	53
2	200	108	0,19	41	63
3	400	95	0,21	50	74

Таблица 6.8 - Удельная поверхность, пористость и каталитическая активность Au/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> в реакции окисления CO

Условия измерения каталитической активности – состав смеси: CO - 1,0 об.%,  $O_2 - 8,0-9,0$  об.%,  $N_2 - 6$ аланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость  $\omega$  10000 ч<sup>-</sup>

Исследования синтезированных катализаторов, проведенные методом ПЭМ, показали, что образцы обладают структурой мозаичного типа (рисунок 6.23, а), причем отдельные агломераты имеют средний размер 1-1,5 мкм и состоят из частиц округлой формы размером 5-7 нм (рисунок 6.23, б). Для образцов катализаторов 1 и 2 оказалось невозможным провести исследование дисперсных свойств импрегнированных частиц золота, что обусловлено образованием кластеров Au, вследствие слабого контраста на поверхности, идентификация которых затруднительна [475]. Для образца 3, в процессе получения которого проводилась термическая обработка при температуре 400°С, достаточно четко наблюдаются частицы золота (рисунок 6.23, б). Из данных гистограммы, представленных на рисунке 6.24, следует, что средний размер золота составляет 3-5 нм.

Каталитическую активность материалов во многом определяет зарядовое состояние компонентов поверхностного слоя. Большая роль в этом отводится редокс-превращениям: Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>; Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>, Au<sup>0</sup>/Au<sup>δ+</sup> и содержанию слабосвязанных поверхностных форм кислорода, определяющих скорость реакции окисления СО в низкотемпературной области [259].

Деконволюция спектров высокого разрешения Ce 3d, Mn 2p, Au 4f и O 1s на индивидуальные компоненты позволила констатировать, что в синтезированных материалах церий находится в состоянии Ce<sup>4+</sup> (рисунок 6.25, а). Разложение

спектров Mn 2р позволило выделить три компоненты:  $Mn^{2+}$  ( $E_{cB} = 640, 0 - 640, 2 \Rightarrow B$ ),  $Mn^{3+}$  ( $E_{cB} = 641, 8 \Rightarrow B$ ) и  $Mn^{4+}$  ( $E_{cB} = 642, 4 - 642, 8 \Rightarrow B$ ) (рисунок 6.25, в) [198, 199].



Рисунок 6.23 – Микрофотографии ПЭМ катализатора Au/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>: а) обзорный снимок частиц; б) наночастицы золота.



Рисунок 6.24 – Распределение наночастиц золота по размерам

Спектры высокого разрешения O 1s можно представить как сумму четырех состояний: решеточный кислород  $O^{2-}$  ( $E_{cB} = 528,85 - 529,00 \ 3B$ ), кислород, связанный с анионными вакансиями,  $O_V$  ( $E_{cB} = 530,76 - 530,86 \ 3B$ ); активированные формы кислорода ( $E_{cB} = 532,32 - 532,80 \ 3B$ ) и адсорбированные молекулы воды ( $E_{cB} = 533,85 - 533,97 \ 3B$ ) (рисунок 6.25, с) [129, 447-449].

Наночастицы золота в исследованных катализаторах находятся в форме трех состояний:  $Au^0$ ,  $Au^+$  и  $Au^{3+}$ . Компонента с энергией связи 82,98-83,75 эВ соответствует состоянию  $Au^0$  (для чистой фольги Au энергия связи пика Au  $4f_{7/2}$  находится в пределах 83,95-83,96 эВ) [275]. Для энергий связи пика Au  $4f_{7/2}$  состояния  $Au^0$  характерен большой интервал величин (83,20 – 85,50 эВ), который зависит как от размера частиц, так и от взаимодействия их с атомами других элементов и координационного числа (рисунок 6.25, д) [275, 276]. Компоненты с энергиями связи 84,80-84,85 и 86,10 эВ можно отнести к состояния  $Au^+$  и  $Au^{3+}$  соответственно. Наблюдаемое образование интерфейсных катионных форм золота  $Au^0$  и  $Au^{3+}$ , скорее всего, обусловлено протеканием взаимодействия кластеров золота с дефектами кристаллической решетки носителя [259,274].

Для образца 1 наблюдается более высокое значение E<sub>св</sub> Au 4f<sub>7/2</sub>, что обусловлено релаксационными эффектами, возникающими при уменьшении размера частиц металлического золота [258].

Сопоставительный анализ результатов расчета содержания ионных форм марганца, кислорода, золота на основании данных деконволюции РФЭ спектров высокого разрешения на индивидуальные компоненты, представленный в таблице 6.9, показал следующее.

Повышение температуры термической обработки образцов приводит к изменению зарядового состояния компонентов приповерхностного слоя катализатора. Прокаливание образцов при 200°С, а тем более при 400°С приводит к увеличению содержания  $Mn^{4+}$ , при этом происходит снижение содержания  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ .



Рисунок 6.25 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры синтезированных катализаторов Au/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>: a) Ce 3d; в) Mn 2p; c) O 1s; д) Au 4d 1- непрокаленный катализатор;

2 - температура прокаливания - 200 °С;

3 - температура прокаливания - 400  $^{\circ}\mathrm{C}$ 

266

Электронное состояние	Содержание ионных форм компонентов (%)								
компонентов	Температура прокаливания катализатора, °С								
катализатора	Непрокаленный	200	400						
Образец №	1	2	3						
	Mn 2 p								
Mn <sup>2+</sup>	10	22	15						
Mn <sup>3+</sup>	67	58	47						
$Mn^{4+}$	23	47	38						
O 1 s									
O <sup>2-</sup>	48	51	64						
Ov	28	37	22						
$0_2^{-2}$	8	5	6						
0_2	5	3	4						
OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O	11	4	4						
Au 4f									
Au <sup>0</sup>	57	76	79						
Au <sup>+</sup>	10	11	11						
Au <sup>3+</sup>	33	13	10						

Таблица 6.9 – Электронное состояние компонентов Mn, O, Au в поверхностном слое катализаторов в зависимости от термической обработки образцов

Согласно результатам деконволюции спектров О 1s, процесс термической обработки синтезированных материалов приводит к существенным изменениям (таблица 6.9). Для непрокаленного катализатора наблюдается высокое содержание гидроксильных групп OH<sup>-</sup> в количестве 11%. Высокая каталитическая активность непрокаленного образца, очевидно, связана участием поверхностных гидроксильных групп в реакции окисления CO [475]. Реакция протекает через образование поверхностных гидроксилкарбонилов с последующим окислением в карбонаты и разложением до Au-OH и CO<sub>2</sub>. При прокаливании происходит снижение их содержания до 4% с одновременным увеличением содержания

кислородной формы  $O_V$  с 28 до 37%. Для образца, прокаленного при температуре 400°С, наблюдается снижение содержания  $O_V$ , а доля гидроксильных групп остается прежней. Из этого можно сделать вывод, что нецелесообразно проводить термическую обработку импрегнированных наночастиц золота при температуре 400°С, т.к. при этом происходит снижение содержания наиболее каталитически активной формы кислорода  $O_V$ , а также происходит процесс укрупнения частиц, что приводит к уменьшению каталитической активности.

Можно предположить, что увеличение доли металлического золота Au<sup>0</sup> в образцах 2 и 3, вероятно, обусловлено тем, что при повышенных температурах происходит полный термолиз неразложившихся промежуточных гидроксидных соединений золота на поверхности носителя, которые образуются при нанесении наночастиц Au методом DP. Необходимо также учитывать изменение состояния поверхностных форм кислорода, связанных с анионными вакансиями O<sub>V</sub>, который вносит свой вклад в образование ионных форм золота

Наблюдаемое перераспределение ионных форм компонентов поверхностного слоя Mn, O, Au сопровождается изменением каталитической активности. Оценка влияния вышеуказанных факторов на каталитическую путем сопоставительного активность проводилась анализа зависимости температуры 50%-ной конверсии СО от содержания ионных форм Mn<sup>3+</sup>, Au<sup>3+</sup> и O<sub>V</sub>. Как следует из данных, представленных в таблице 6.9, обнаружена корреляция между уменьшением содержания Mn<sup>3+</sup>, O<sub>v</sub> и Au<sup>3+</sup> и повышением температуры 50%-ной конверсии. Аналогичные тенденции отмечены авторами [476, 477] при исследовании катализаторов Au/CeO<sub>2</sub>.

Таким образом, на основании выполненных исследований можно констатировать, что каталитическая активность синтезированных материалов  $Au/MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> в значительной мере определяется содержанием ионных форм  $Mn^{3+}$ ,  $Au^{3+}$ , а также поверхностных слабосвязанных форм кислорода  $O_V$ , с увеличением содержания которых происходит увеличение активности.

### 6.5 Каталитическая активность нанокристаллических композиций Pd/Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и Pd/M<sub>0,05</sub>Mn<sub>0,15</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Cu, Bi в реакции окисления CO и глубокой конверсии CH<sub>4</sub>

Преимуществом бикомпонентные твердые растворы  $Mn_xCe_{1-x}O_2$ , синтезированных карбонатным методом, является развитая пористая структура, что является привлекательным для их дальнейшего использования в качестве носителя активного компонента. Композиции  $Mn_xCe_{1-x}O_2$  были синтезированы методом соосаждения карбонатных соединений марганца и церия с последующей термической обработкой.

Методом рентгеновской дифракции установлено, что формирование твердого раствора на основе кристаллической решетки диоксида церия наблюдается при содержании ионов марганца не более 30 мол.%. Подтверждением этого является уменьшение параметра кристаллической решетки фазы CeO<sub>2</sub>, рассчитанного по рефлексу (111), относительно реперного образца CeO2 (таблица 6.10), что обусловлено введением в состав кристаллической решетки диоксида церия ионов меньшего размера Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> (0,70 и 0,52 Å по Белову и Бокию) по сравнению с ионом Ce<sup>4+</sup> (0,88 Å). Как уже отмечалось ранее, наблюдаемое изменение параметра незначительно, не смотря на достаточно большую разницу ионными радиусами. По-видимому, между при инкорпорировании ионов марганца, имеющих более низкую валентность, происходит генерирование анионных вакансий и образование иона Се<sup>3+</sup>, имеющего больший ионный радиус (1,02 Å), что и приводит к увеличению параметра решетки.

Введение в состав катализатора марганца приводит к образованию дефектной структуры, что обусловлено формированием твердых растворов замещения, обладающих высокой каталитической активностью в реакции окисления СО и глубокой конверсии CH<sub>4</sub> (таблицы 6.10 и 6.11). Наиболее высокой каталитической активностью обладает твердый раствор Mn<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, который был использован в

качестве носителя активного компонента – палладия. Образец 1 мас.% Pd/ Mn<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub> демонстрирует высокую активность (таблица 6.11).

Таблица 6.10 – Кристаллографические параметры, дисперсные и текстурные характеристики и каталитическая активность образцов Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, синтезированных карбонатным методом

Содержание	Параметр	ОКР,	Размер	Удельная	Общий	Темпер	ратура
Mn, мол. %	решетки,	L, hm	частиц	поверхно	объем	окисл	ения
	a, Å		ПЭМ,	сть,	пор,	CO, 7	ſ, °C
			1, нм	${ m S}_{ m yд,}{ m m}^2/{ m \Gamma}$	$V_{\Sigma,}$		-
					см <sup>3</sup> /г	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>
10	5,409	21,2	10	75	0,098	139	225
20	5,407	22,6	10	80	0,102	127	231
30	5,403	23,0	10	83	0,107	129	237

Условия измерения активности: состав смеси: CO - 1,0 об. %,  $O_2 - 8,0$  об. %,  $N_2 - 6$ аланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость 10000 ч<sup>-1</sup>

Таблица 6.11 – Текстурные характеристики и каталитические свойства в реакции окисления метана синтезированных образцов

Химический состав	Удельная поверхность.	Суммарный объем пор. V <sub>х</sub>	Температура окисления CH <sub>4</sub> , T, °C	
образца	Sуд, м²/г	см <sup>3</sup> /г	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>
$Mn_{0,20}Ce_{0,9}O_2$	78	0,098	595	645
$Cu_{0,05}Mn_{0,15}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$	86	0,120	508	620
$Bi_{0,05}Mn_{0,15}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$	75	0,101	572	650
Pd/Mn <sub>0,2</sub> Ce <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub>	71	0,083	300	440
$Pd/Cu_{0,05}Mn_{0,15}Ce_{0,8}O_{2\text{-}\delta}$	73	0,079	287	374
$Pd/Bi_{0,05}Mn_{0,15}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$	68	0,078	290	391

Условия измерения активности: состав смеси:  $CH_4 - 1,0$  об.%,  $O_2 - 8,0-9,0$  об.%,  $N_2 - 6$ аланс, масса катализатора 1,0 г, объемная скорость 10000 ч<sup>-1</sup>.

С целью дальнейшего увеличения дефектности твердого раствора Мп<sub>0,2</sub>Се<sub>0,8</sub>О<sub>2-δ</sub> проводили его допирование ионами Си<sup>2+</sup> и Bi<sup>3+</sup>.

Синтез M<sub>0,05</sub>Mn<sub>0,15</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>, где M – Cu, Ві проводили путем соосаждения карбонатов церия, марганца и меди/висмута. Исследования, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали, что для образца, содержащего медь, наблюдается образование аморфизированной структуры, что связано, повидимому, с формированием твердых растворов.

На рентгенограмме висмутсодержащего материала присутствуют рефлексы, соответствующие кристаллографическим граням решетки диоксида церия (рисунок 6.26). При этом не наблюдается максимумов, которые могли бы принадлежать соединениям марганца и висмута. Параметр решетки синтезированного катализатора составляет 5,417 Å, что близко к параметру решетки чистого CeO<sub>2</sub>. Наблюдаемое увеличение параметра решетки относительно  $Mn_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  (5,402 Å) связано с введением в состав соединения иона  $Bi^{3+}$ , размер которого составляет 0,96 Å.

Допирование ионами  $Cu^{2+}$  и  $Bi^{3+}$  приводит к небольшому увеличению удельной поверхности за счет образования более дефектной структуры (таблица 6.11). Так, удельная поверхность для образца  $Mn_{0,1}Ce_{0,9}O_2$  составляет 75 м<sup>2</sup>/г, а для систем  $Cu_{0,05}Mn_{0,05}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$  и  $Bi_{0,05}Mn_{0,05}Ce_{0,9}O_{2-\delta} - 86$  и 75 м<sup>2</sup>/г соответственно. После нанесения палладия наблюдается небольшое снижение, которое, повидимому, связано с частичным перекрыванием пор носителя.

При проведении морфологических исследований методом СЭМ получены микрофотографии поверхности образцов Pd/Cu<sub>0,05</sub>Mn<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2-δ</sub> и Pd/Bi<sub>0,05</sub>Mn<sub>0,05</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2-δ</sub> (рисунки 6.27, 6.28). Частицы агломерированы в виде незакономерных сростков кристаллов и друз (рисунки 6.27, б и 6.27, б). Вследствие аппаратного ограничения прибора на поверхности образцов не обнаружено нанесенных палладиевых частиц. Элементный состав образцов соответствует заданному условиями эксперимента (таблицы 6.11, 6.12).



Рисунок 6.26 – Рентгенограммы образцов  $M_{0,05}Mn_{0,15}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$ , где M - Cu, Bi: 1 -  $Cu_{0,05}Mn_{0,15}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$ , 2 -  $Bi_{0,05}Mn_{0,15}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$ 





Рисунок 6.27 – Спектр ЭДА (а) образца Pd/ Cu<sub>0,05</sub>Mn<sub>0,15</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ,</sub> полученный для отмеченной локации СЭМ снимка (б)

273





Рисунок 6.28 – Спектр ЭДА (а) образца Рd/ Вi<sub>0,05</sub>Mn<sub>0,15</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ,</sub> полученный для отмеченной локации СЭМ снимка (б)

274

Показана возможность применения синтезированных композиций в реакции полной конверсии метана (таблица 6.11). Более высокая активность наблюдается для медьсодержащего образца, что связана с большей каталитической активностью компонента, обусловленного легкостью перехода Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>. В этом случае температура 50%-ной конверсии составляет 508°C, а 90% -ной – 620°C. В то время как для  $Bi_{0,05}Mn_{0,15}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$  наблюдается более высокая температура конверсии:  $T_{50\%}$  - 572°C, и  $T_{90\%}$  - 650°C.

Применение нанесенных катализаторов Pd/M<sub>0,05</sub>Mn<sub>0,15</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Cu, Bi, позволяет снизить температуру конверсии больше, чем на 200°C. Катализаторы Pd/M<sub>0,05</sub>Mn<sub>0,15</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Cu, Bi, имеют близкие значения температуры конверсии:  $T_{50\%}$ - 287 и 290°C соответственно,  $T_{90\%}$  - 374 и 391°C. Эти величины ниже аналогичных параметров для Pd/Mn<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>. В данном случае  $T_{50\%}$  составляет 300 °C,  $T_{90\%}$  - 440°C.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о преимуществе использования в качестве носителей синтезированных трехкомпонентных оксидных систем  $M_{0,05}Mn_{0,15}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$ , где M – Cu, Bi для реакции глубокой конверсии метана.

#### 6.6 Выводы по главе 6

Изучены особенности синтеза нанокристаллических бикомпонентных систем  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> методом соосаждения с последующей термической обработкой. В качестве осадителей рассмотрены различные соединения аммония: гидроксид, карбонат и оксалат. Установлено, что для всех композиций наблюдается синергетический эффект в реакции окисления СО, что обусловлено образованием твердых растворов замещения  $Mn_xCe_{1-x}O_2$  на основе кристаллической решетки диоксида церия.

Исследование области формирования твердых растворов Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> с флюоритоподобной кристаллической структурой методом соосаждения пероксосоединений соединений марганца и церия проводили в интервале

концентраций 10 – 50 мол.%. Методом рентгеновской дифракции установлено, что образование флюоритоподобной фазы, идентифицируемой как CeO<sub>2</sub>, происходит при содержании Mn не более 30 мол.%. Параметр решетки синтезированных  $Mn_xCe_{1-x}O_2$ , где x  $\leq 0,3$ , составляет 5,405-5,409 Å. При более высоком содержании марганца происходит образованием многокомпонентной системы, состоящей из фаз твердого раствора Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Согласно проведенным исследованиям методом ПЭМ, частицы имеют форму, близкую к сферической, средний размер составляет 8-10 нм. Удельная поверхность и объем пор синтезированных материалов увеличиваются с ростом содержания марганца, что формированием высокодефектных структур Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. При обусловлено содержании  $Mn \ge 30$  мол.% происходит уменьшение размера частиц до 6-8 нм и наблюдается дальнейшее увеличение удельной поверхности, что обусловлено образованием высокодисперсных оксидов марганца MnO<sub>x</sub>, не входящих в состав кристаллической решетки и располагающихся на поверхности частиц твердых растворов, что приводит к ограничению роста частиц твердого раствора. Каталитическая активность композиций MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> увеличивается по мере повышения содержания марганца, что связано с наличием в составе катализатора оксидов марганца, обладающих высокой каталитической активностью.

Существенным недостатком MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> является его низкая термическая устойчивость, обусловленная наличием, помимо Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, высокодисперсных фаз Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Для повышения термической стабильности MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> осуществляли промотирование ионами Zr<sup>4+</sup> путем добавления солей циркония на стадии соосаждения пероксосоединений. Количественный анализ дифрактограмм, Ритвельда, выполненный методом показал, что основным компонентом синтезированных материалов является фаза, имеющая кристаллическую решетку диоксида церия, содержание которой для MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> и MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> составляет 64 и 66 мол.% соответственно, что обусловлено формированием твердых растворов замещения Mn-Ce-O и Mn-Zr-Ce-O. Проведение изотермической выдержки при температуре 800°С в течение 3 часов приводит к увеличению содержания фазы,

имеющей структуру диоксида церия для MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> до 73 мол.% и для MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> до 85 мол.%.

Удельная поверхность образца  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> составляет 121 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0,25 см<sup>3</sup>/г. Допирование ионами Zr<sup>4+</sup> сопровождается развитием удельной поверхности до 155 м<sup>2</sup>/г и общего объема пор до 0,353 см<sup>3</sup>/г, что является результатом образования более дефектной структуры. Для образцов, прокаленных при 550°C, размер частиц примерно одинаков и составляет 8-10 нм. После проведения температурной выдержки размер частиц MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> увеличился до 30-35 нм и удельная поверхность снизилась до 29 м<sup>2</sup>/г. В то время как после проведения термического воздействия размер частиц цирконийсодержащего образца увеличился до 20-25 нм, удельная поверхность и пористость снизились до 43 м<sup>2</sup>/г и 0,202 см<sup>3</sup>/г, что указывает на более высокую термическую стабильность материала.

Синтезированные материалы проявляют высокую активность в реакции окисления СО. Так, для образцов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 50%-ная конверсия наблюдается при температуре 70°С, 90%-ная конверсия – при 89°С. Добавка циркония приводит к повышению температуры окисления: T<sub>50%</sub> - 105°С, T<sub>90%</sub> - 128°С. Наблюдаемое снижение активности обусловлено снижением содержания каталитически активных компонентов катализатора, в данном случае марганца и церия. Для образцов, подвергнутых изотермической выдержке, наблюдается обратная тенденция. Материал, содержащий цирконий, оказывается активнее бикомпонентной системы.

Для выяснения причин наблюдаемого эффекта было проведено исследование электронного состояния компонентов приповерхностного слоя синтезированных катализаторов. Анализ РФЭ спектров Се 3d исследованных катализаторов показал, что состояние ионов церия для всех катализаторов остается неизменным и составляет Ce<sup>4+</sup>. Согласно РФЭ спектрам основного уровня Zr 3d исследованных материалов ионы циркония присутствуют в состоянии Zr<sup>4+</sup>. Как следует из разложения спектров высокого разрешения Mn 2p на компоненты, катионы марганца присутствуют в следующих состояниях: Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>. Состояние ионов марганца в приповерхностном слое образцов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, прокаленных при 500°C, практически идентично. Преобладающим состоянием является Mn<sup>3+</sup>, доля которого составляет 65 и 60% соответственно. После проведения изотермической выдержки при температуре 800°С происходит значительное изменение состояния приповерхностного слоя образцов. Содержание  $Mn^{3+}$  в образцах  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> и  $MnO_x$ -ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> снижается до 40 и 47%. Деконволюция спектров O 1s позволила выделить компоненты: решеточный кислород  $O^{2-}$ , слабосвязанные формы кислорода:  $O_v$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^{-}$  и адсорбированная вода. Наиболее высокое содержание поверхностных форм кислорода до 41% отмечено для катализатора MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>. Допирование данной композиции ионами Zr<sup>4+</sup> приводит к небольшому снижению до 27%. Изотермическая выдержка при температуре 800°С приводит к изменению состояния приповерхностного слоя катализаторов, что вызывает значительное уменьшение содержания активированных форм кислорода для MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> до 18% и MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> до 21%. Отмечено наличие корреляции между каталитической активностью и содержанием Mn<sup>3+</sup> и слабосвязанных форм кислорода. Данный материал обладает большей термической устойчивостью по сравнению с MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, что позволяет улучшить эксплуатационные свойства катализатора в условиях воздействия высоких температур.

Синтезированные материалы MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> с соотношением Mn:Ce = 1:1, наряду с высокой каталитической активностью, обладают развитой удельной поверхностью, что позволяет их рассматривать с точки зрения носителей активного компонента – наночастиц золота, для применения в низкотемпературном окислении CO.

Для катализаторов характерно проявление высокой каталитической активности в реакции окисления СО. Наиболее активным является образец, при получении которого после нанесения наночастиц золота отсутствовала термическая обработка. Наименее активным является образец 3 (температура прокаливания 400°С). В данном случае температура 50%-ного окисления составляет 51°С, а полная конверсия происходит при 90°С.

Каталитическую активность материалов во многом определяет зарядовое состояние компонентов поверхностного слоя. В результате разложения спектров высокого разрешения Ce 3d, Mn 2p, Au 4f и O 1s на индивидуальные компоненты установлено, что в синтезированных катализаторах церий находится в состоянии Се<sup>4+</sup>. Для марганца характерно наличие трех состояний: Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>. Спектры высокого разрешения О 1s можно представить как сумму четырех состояний: решеточный кислород  $O^{2-}$ , слабосвязанные формы кислорода:  $O_v$ ,  $O_2^{2-}$ , 0<sub>2</sub>, гидроксильные группы и адсорбированная вода. Наночастицы золота присутствуют в исследованных катализаторах в виде трех состояний: Au<sup>0</sup>, Au<sup>+</sup> и  $Au^{3+}$ . образцов Повышение температуры прокаливания сопровождается поверхностного изменением зарядового состояния компонентов слоя. Термообработка образцов приводит к увеличению содержания Mn<sup>4+</sup>. Согласно результатам деконволюции спектров O 1s, для непрокаленного образца наблюдается высокое содержание гидроксильных групп ОН<sup>-</sup> (11 %). Проведение прокаливания приводит к уменьшению их содержания до 4% и увеличению содержания слабосвязанных форм кислорода. Для образца, прокаленного при температуре 400°С, наблюдается снижение содержания слабосвязанных форм кислорода, а доля гидроксильных групп остается прежней. Увеличение доли металлического золота Au<sup>0</sup> при проведении термической обработки обусловлено что при повышенных температурах происходит полный термолиз тем, неразложившихся гидроксидных соединений золота, образующихся в процессе синтеза по методу DP. Необходимо также учитывать изменение состояния поверхностных форм кислорода, который вносит свой вклад в образование ионных форм золота. Высокая каталитическая активность непрокаленного образца, по-видимому, связана с присутствием поверхностных гидроксильных групп, принимающих участие в процессе окисления СО.

Установлено, что формирование твердых растворов Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> на основе кристаллической решетки диоксида церия, синтезированных с применением карбоната аммония, возможно при содержании марганца не более 30 мол.%. Исследование каталитической активности рассматриваемых материалов показало,

что наиболее активной в реакции окисления СО является система Mn<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>. Проведение допирования данной композиции ионами Cu<sup>2+</sup> и Bi<sup>3+</sup> сопровождается увеличением активности, что, очевидно, связано с формированием более дефектной структуры. Также синтезированные материалы являются перспективными носителями активного компонента для реакции глубокой конверсии метана. Применение нанесенных катализаторов Pd/M<sub>0.05</sub>Mn<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-6</sub>, где M – Cu, Bi, позволяет снизить температуру конверсии больше, чем на 200°С. Катализаторы  $Pd/M_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ , где M – Cu, Bi, имеют близкие значения температуры конверсии: Т<sub>50%</sub>- 287 и 290°С соответственно, Т<sub>90%</sub> - 374 и 391°С. Эти величины ниже аналогичных параметров для Pd/Mn<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>. В данном случае T<sub>50%</sub> составляет 300°С, Т<sub>90%</sub> - 440°С.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности применения вышерассмотренных каталитических композиций для использования в процессах окисления СО и метана.

## Глава 7 СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО И ГЛУБОКОЙ КОНВЕРСИИ CH<sub>4</sub>

Диоксид олова является одной из перспективных допирующих добавок диоксида церия. Поверхность диоксида олова обладает высокой адсорбционной и реакционной способностью вследствие наличия большого количества поверхностных и объемных дефектов, анион-радикалов О<sup>2-</sup> и О<sup>-</sup>, образующихся в результате захвата электронов из зоны проводимости хемосорбированными молекулами кислорода, также ионы олова способны к редокс-переходу:  $\mathrm{Sn}^{2+} \leftrightarrow \mathrm{Sn}^{4+}$ , что является интересным с точки зрения применения в окислительновосстановительных процессах [218, 220]. В работах [226, 480] показано, что оловосодержащие катализаторы обладают сероустойчивостью, что актуально для процессов окислительной конверсии метана, в котором присутствуют примеси меркаптанов, и очистки выхлопных газов автотранспорта, также содержащим следовые количества сернистых соединений.

Введение в кристаллическую решетку диоксида церия ионов Sn<sup>4+</sup> (до 50 мол.%) приводит к формированию высокодефектных твердых растворов на основе кристаллической решетки диоксида церия, при этом увеличиваются кислородонакопительная способность и повышается мобильность кислорода, что приводит к росту каталитической активности [480].

Синтез бикомпонентных систем SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> проводятся методами, основанными на термическом разложении солей в присутствии восстановителей [234, 236], соосаждении гидроксидов церия и олова с последующей термической обработкой [219], темплатного синтеза [481].

Дисперсные, текстурные и каталитические характеристики, а также дефектность структуры бикомпонентных систем SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, синтезированных методом соосаждения, главным образом определяются химической природой образующихся малорастворимых соединений, температурой и продолжительностью прокаливания [219, 481, 482]. Вопрос о влиянии природы предшественников олова и среды синтеза исследован недостаточно подробно.

Рассмотрим два метода получения твердых растворов  $Sn_xCe_{1-x}O_2$  на основе кристаллической решетки  $CeO_2$  с содержанием  $SnO_2$  до 50 мол.%:

- 1. соосаждение гидроксидов олова и церия из растворов нитрата церия (III) и хлорида олова (IV) в водной среде раствором гидроксида аммония;
- 2. соосаждение гидроксидов олова и церия из растворов нитрата церия (III) и хлорида олова (II) в водно-изопропанольной среде раствором гидроксида аммония.

#### 7.1 Синтез материалов SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> методом соосаждения гидроксидов Ce<sup>3+</sup> и Sn<sup>4+</sup> в водной среде

Результаты исследования фазового состава синтезированных материалов SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> с содержанием диоксида олова 25 и 50 мол.%, проведенные методом рентгеновской дифракции, представлены на рисунках 7.1 и 7.2. Наличие ярко-выраженных рефлексов указывает на образование соединений с высокой степенью кристалличности. Рефлексы  $2\Theta = 28,6; 33,1; 47,5$  принадлежат фазе CeO<sub>2</sub> (JCPDS № 43-1002), а пики  $2\Theta = 26,5; 33,8; 37,9; 51,7$  соответствуют рутиловой фазе SnO<sub>2</sub> (JCPDS № 41-1445). Сопоставление кристаллографических параметров рассматриваемых фаз с данными картотеки JCPDS указывает на практически полное соответствие с эталонными образцами CeO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub>. Полученный результат позволяет констатировать, что исследованные материалы представляют собой механическую смесь CeO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub>. Таким образом, при выбранной стратегии синтеза не наблюдается формирования твердых растворов ни на основе кристаллической решетки флюорита, ни на основе рутила, что является следствием значительной разницы в ионных радиусах Ce<sup>4+</sup>(0,88 Å) и Sn<sup>4+</sup>(0,67 Å), составляющей 24%.



Рисунок 7.1 – Рентгенограмма композиции SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> с содержанием диоксида олова 25 мол. %



Рисунок 7.2 – Рентгенограмма композиции SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> с содержанием диоксида олова 50 мол.%

Микрофотографии ПЭМ образца показали наличие структуры мозаичного типа. Частицы имеют сфероподобную форму, их средний размер составляет 20-25 нм. (рисунок 7.3).



Рисунок 7.3 – Микрофотографии ПЭМ композиции SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> с содержанием диоксида олова 25 мол. %

Для синтезированных материалов характерно низкое значение удельной поверхности – 18 м<sup>2</sup>/г, что связано с использованием хлоридного предшественника олова и высокой адсорбционной способностью осадка гидроксида олова (IV) по отношению к хлорид-ионам, увеличивающим спекаемость материала.

# 7.2 Синтез материалов SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> методом соосаждения гидроксидов Ce<sup>3+</sup> и Sn<sup>2+</sup> в водно-изопропанольной среде

Синтез твердых растворов Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> на основе кристаллической решетки диоксида церия проводили путем соосаждения гидроксидов церия и олова (II) в водно-изопропанольной среде с последующей термической обработкой [482].

Для исследования области формирования твердых растворов  $Sn_xCe_{1-x}O_2$  были синтезированы образцы с различным содержанием  $SnO_2$ . При содержании Sn не более 15 мол.% на дифрактограммах (кривые 1, 2 и 3, рисунок 7.4) наблюдаются рефлексы ( $2\Theta = 28.6$ ; 33,3; 47,9 и 56,8), соответствующие диоксиду церия, что позволяет предположить образование твердого раствора на основе кристаллической решетки диоксида церия.



Рисунок 7.4 – Рентгенограммы синтезированных композиций SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, содержащих SnO<sub>2</sub>: 1 – 5 мол%; 2 – 10 мол.%; 3 – 15 мол.%; 4 – 20 мол.%; 5 – 30 мол.%

По данным результатов расчетов параметра решетки, результаты которых представлены на рисунке 7.5, величина рассматриваемого параметра составляет 5,4039 ÷ 5,4060 Å. При инкорпорировании ионов Sn<sup>+2</sup> в кристаллическую решетку диоксида церия происходит уменьшение параметра кристаллической решетки относительно чистого диоксида церия (a = 5.411 Å), что обусловлено вхождением иона меньшего размера, в данном случае Sn<sup>4+</sup> (0,67 Å по Белову – Бокию) в состав кристаллической решетки диоксида церия, ионный радиус которого составляет 0,88 Å.



Рисунок 7.5 – Зависимость параметра решетки твердых растворов  $Sn_xCe_{1-x}O_2$  от содержания олова

Однако величина уменьшения параметра решетки незначительна, что связано с образованием при допировании ионами Sn<sup>2+</sup> диоксида церия ионов Ce<sup>3+</sup>, имеющего больший размер (1,02 Å) [2, 10].

При повышении содержания диоксида олова более 20 мол.% наблюдается появление ярко-выраженных рефлексов (2Ө = 26,5; 33,8; 37,9 и 51,7°), которые

относятся к диоксиду олова, имеющего кристаллическую структуру рутила. Таким образом, происходит формирование бифазной системы, состоящей из твердого раствора Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и диоксида олова.

По данным проведенных электронно-микроскопических исследований, материалы обладают агломерированной структурой мозаичного типа (рисунок 7.6). Для образцов, содержание олова в которых не превышает 20 мол.%, характерна сфероподобная форма частиц. Средний размер частиц составляет 8-10 нм. Согласно данным авторов [480] частицы  $Sn_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ , полученные цитратным методом, имеют размер 15-20 нм, а синтезированные путем термического разложения с глицином – 10-20 нм [483]. Данный факт подчеркивает преимущество выбранного метода, поскольку размер частиц является одним из ключевых факторов, определяющих каталитическую активность. При содержании олова выше 30 мол.% наряду со сферическими частицами отмечается формирование пластинок диоксида олова размером 100 нм. На микрофотографии ПЭМ образца, содержащего  $SnO_2$  в количестве 50 мол.%, наблюдается наличие хорошо сформированных кристаллов диоксида олова пластинчатой формы размером 50 – 100 нм, на поверхности которых сферические частицы диоксида церия размером 10 – 12 нм (рисунок 7.7).

Результаты исследований текстурных характеристик приведены на рисунке 7.8. Изотермы адсорбции-десорбции азота синтезированных катализаторов согласно классификации IUPAC соответствуют IV типу изотерм, для которых характерно наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса, что является типичным для мезопористых материалов. Форма петли гистерезиса образцов SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, содержащих SnO<sub>2</sub> не более 20 мол.% (кривые 1-3, рисунок 7.8) относится по классификации Де Бура к типу А, присущего материалам с цилиндрическими порами, в то время как для образца SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, содержащего диоксид олова в количестве 30 мол.%, изменение формы гистерезиса на тип В (кривая 4, рисунок 7.8), что указывает на образование щелевидных пор, образующихся в результате агломерации пор в неупорядоченные структуры.



Рисунок 7.6 – Микрофотографии ПЭМ образцов SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> с различным содержанием SnO<sub>2</sub>: 1 – 5 мол.%; 2 – 15 мол.%; 3 – 20 мол.%; 4 – 30 мол.%


Рисунок 7.7 – Микрофотография ПЭМ образца SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> с содержанием SnO<sub>2</sub> 50 мол.%

Результаты определения текстурных характеристик: удельной поверхности  $S_{vx}$  и суммарного объема пор  $V_{\Sigma}$  представлены в таблице 7.1. Зависимость удельной поверхности синтезированных материалов ОТ содержания SnO<sub>2</sub> имеет экстремальный характер. Так, с повышением содержания SnO<sub>2</sub> до 10 мол.% величина удельной поверхности возрастает и составляет 69,3 м<sup>2</sup>/г и остается постоянной для образца Sn<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.85</sub>O<sub>2</sub> - 66,9 м<sup>2</sup>/г. По-видимому, наблюдаемое развитие пористой структуры для образцов  $Sn_xCe_{1-x}O_{2}$ , где x < 0,15, обусловлено образованием дефектной структуры в результате инкорпорирования ионов олова в кристаллическую решетку CeO<sub>2</sub>. Величина удельной поверхности образца SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> с содержанием SnO<sub>2</sub> 20 мол.% практически совпадает с величиной удельной поверхности Sn<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.85</sub>O<sub>2</sub>, что можно объяснить формированием наночастиц диоксида олова, имеющих, согласно данным ПЭМ, размер частиц 8-10 нм. Уменьшение величины удельной поверхности для SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, содержащего 30 мол.% SnO<sub>2</sub>, связано с образованием крупных частиц диоксида олова.



Рисунок 7.8. – Изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> с различным содержанием: 1 – 5 мол.%; 2 – 15 мол.%; 3 – 20 мол.%; 4 – 30 мол.%

Соотношение	Размер	Размер	Удельная	Объем	Температура		Температура Температура	
Sn:Ce	частиц	частиц	поверхность,	пор,	окисления СО		окисления СН <sub>4</sub>	
	CeO <sub>2</sub> ,	SnO <sub>2</sub> ,	S <sub>уд</sub> , м²/г	V <sub>Σ</sub> , cm <sup>3</sup> / $\Gamma$	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>
	l, нм	1, нм						
100:0	9-10	-	63	0,098	165	315	529	578
5:95	9-10	-	65	0,095	118	258	518	564
10:90	9-10	-	69	0,108	100	236	508	552
15:85	8-10	-	64	0,073	126	280	524	572
20:80	8-10	-	63	0,065	152	308	536	572
30:70	8-10	90-100	53	0,052	206	411	542	600

Таблица 7.1 - Дисперсные, текстурные характеристики и каталитическая активность синтезированных материалов

### 7.3 Каталитическая активность твердых растворов Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, где x ≤ 0,15 в реакции окисления CO и метана

Синтезированные материалы Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, где x ≤ 0,15, продемонстрировали высокую активность в реакции окисления СО и полной конверсии CH<sub>4</sub> (рисунки 7.9 и 7.10). Согласно полученным результатам измерения активности в реакциях окисления СО и метана, температура 50%-ной конверсии уменьшается в следующей последовательности:

 $CeO_2 \!\!>\!\! Sn_{0,15}Ce_{0,85}O_2 \!\!>\!\! Sn_{0,05}Ce_{0,95}O_2 \!\!>\!\! Sn_{0,10}Ce_{0,90}O_2.$ 

Температура 50%-ного и 90%-ного окисления СО наиболее активного образца  $Sn_{0,10}Ce_{0,90}O_2$  составляет 100°С и 238°С соответственно, для процесса полной конверсии CH<sub>4</sub> – 510°С и 552°С. Анализ полученных результатов позволяет констатировать, что твердые растворы  $Sn_xCe_{1-x}O_2$  демонстрируют более высокую активность. По данным авторов [220], такие системы имеет повышенное значение кислородонакопительной способности (OSC) по сравнению с CeO<sub>2</sub>. Как уже ранее отмечалось, процесс формирования твердых растворов сопряжен с замещением иона Ce<sup>4+</sup> в узлах кристаллической решетки ионами  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$ , происходит образование не только дефектной структуры, но и генерирование анионных вакансий и появление ионов Ce<sup>3+</sup>. При содержании  $SnO_2$  10 мол.% образуется наиболее каталитически активная система.

Образец, содержащий 20 мол.% SnO<sub>2</sub>, имеет активность, сопоставимую с которая обусловлена уникальной способностью твердыми растворами, наночастиц SnO<sub>2</sub> хемосорбировать кислород из газовой фазы на поверхности, что приводит к дополнительной активации каталитического процесса [234, 480]. При дальнейшем увеличении содержания SnO<sub>2</sub> до 30 мол.% происходит снижение активности вследствие формирования в процессе синтеза крупных пластинчатых частиц SnO<sub>2</sub>, которые не обладают столь высокими хемосорбционными свойствами. .



Рисунок 7.9 – Зависимость конверсии CO от температуры в присутствии образцов SnO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>, содержащих 10 (1), 5 (2), 15 (3), 20 (4), 0 (5) и 30 (6) мол. % SnO<sub>2</sub>

Условия эксперимента: состав смеси: CO – 1,0 об.%, O<sub>2</sub> – 8,0-9,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора 0,3 г, объемная скорость 10000 ч<sup>-1</sup>



Рисунок 7.10 – Зависимость конверсии CH<sub>4</sub> от температуры в присутствии образцов SnO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>, содержащих 10 (1), 5 (2), 15 (3), 20 (4), 0 (5) и 30 (6) мол. % SnO<sub>2</sub>

Условия измерения активности: состав смеси: CH<sub>4</sub> – 1,0 об.%, O<sub>2</sub> – 8,0-9,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, масса катализатора 1,0 г, объемная скорость 10000 ч<sup>-1</sup>.

#### 7.4 Термическая стабильность твердых растворов Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Синтезированные образцы  $Sn_xCe_{1-x}O_2$  обладают низкой термической устойчивостью. Так, при изотермической выдержке образца  $Sn_{0,1}Ce_{0,9}O_2$  при 800°C в течение 2 часов удельная поверхность снижается до 9,7 м<sup>2</sup>/г. Наблюдаемая деградация текстуры катализатора, очевидно, связана с применением хлорида олова (II). В процессе соосаждения гидроксидов церия (III) и олова (II) образуется гелеподобный осадок, который вследствие объемной структуры сорбирует хлорид-ионы, трудно удаляемые в процессе отмывки. Наличие следов хлорид-ионов повышает спекаемость материала, что значительно ухудшает эксплутационные свойства катализатора. В данном случае целесообразно использование других растворимых солей олова, например нитрата олова (II).

#### 7.5 Выводы по главе 7

Таким образом, на основании проведенных исследований разработана методика синтеза твердого раствора  $Sn_xCe_{1-x}O_2$  на основе кристаллической решетки диоксида церия. Показано, что при проведении соосаждения гидроксидом аммония из растворов хлорида олова (IV) и нитрата церия (III) формирования твердых растворов не происходит, а образование твердых растворов  $Sn_xCe_{1-x}O_2$  при осаждении  $SnCl_2$  в водно-изопропанольной среде. Методом РФА установлено, что формирование данных соединений происходит при содержании ионов Sn не более 15 мол.%. Синтезированные образцы  $Sn_xCe_1$ .  $xO_2$ , где x < 0,15, проявляют высокую активность в реакции окисления CO и полной конверсии CH<sub>4</sub>. Активность твердых растворов в обоих процессах возрастает в следующем ряду:

 $CeO_2 \rightarrow Sn_{0,15}Ce_{0,85}O_2 \rightarrow Sn_{0,05}Ce_{0,95}O_2 \rightarrow Sn_{0,10}Ce_{0,90}O_2$ 

Температура 50%-ного и 90%-ного окисления СО наиболее активного образца Sn<sub>0,10</sub>Ce<sub>0,90</sub>O<sub>2</sub>составляет 100°C и 238°C соответственно, для процесса полной

конверсии CH<sub>4</sub> – 510°C и 552°C соответственно. Образец, содержащий 20 мол.% SnO<sub>2</sub>, имеет активность, сопоставимую с твердыми растворами. В данном случае благодаря уникальной способности наночастиц SnO<sub>2</sub> хемосорбировать кислород из газовой фазы на поверхности происходит дополнительная активация каталитического процесса.

## Глава 8 КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВПЯМ

Разработка которые композиций, обеспечивают катализаторных эффективное использование каталитически активных компонентов остается направлением промышленного При генеральным В развитии катализа. формировании зернистого неподвижного каталитического слоя в промышленных контактных аппаратах используют катализаторные элементы с развитой внутренней пористой структурой, способствующей формированию максимально возможной активной поверхности и обеспечивающей ее доступность участникам реакции [421].

Другое направление - катализаторы с развитой внешней поверхностью, среди которых наибольший интерес сейчас вызывают крупноформатные катализаторные элементы, или блочные катализаторы. В первую очередь, к ним следует отнести структурированные катализаторы, представляющие собой элементы регулярной сотовой и ячеистой структуры, сформованные в виде блоков, что позволяет создать в контактном аппарате каталитический слой с пространственно-упорядоченной структурой, обладающей существенным преимуществом по сравнению с традиционным, нерегулярным, насыпным, сформированным из зерен слоем [421, 422].

Наибольшее распространение получили каталитические контактные элементы нанесенного типа, поскольку применение носителя предотвращает агломерацию и спекание активного компонента, что позволяет сохранить высокую каталитическую активность [421].

Одним из наиболее перспективных по совокупности характеристик носителей катализаторов являются высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ). Высокое значение открытой пористости (80 – 97) % при сравнительно большом размере «окон» между ячейками от 0,3 до 4,0 мм, отсутствие полностью закрытых ячеек обеспечивает значение коэффициента проницаемости ВПЯМ порядка (0,8-

5,0)·10<sup>-8</sup> м<sup>2</sup>, по которому превосходит известные проницаемые структуры на 10<sup>5</sup> [420-434].

При прохождении газовых или жидкостных потоков через микроструктуру ВПЯМ даже при малых величинах критерия Рейнольдса возникает турбулизация, способствующая интенсивному перемешиванию, улучшению контакта с поверхностью, что актуально для различных процессов тепло- и массобмена.

В связи с этим каталитические процессы, протекающие во внешнедиффузионном режиме, более эффективно протекают на ячеистых катализаторах, чем на сотовых, что перспективным с точки зрения реализации промышленных каталитических процессов [421,422].

Из всех известных проницаемых материалов только высокопористые ячеистые материалы оказались способны обеспечить комплекс предъявляемых к ним противоречивых требований: быть и сверхлегким, и достаточно прочным, иметь предельно низкое гидравлическое сопротивление и обеспечивать высокую степень очистки, обладать не только высокой коррозионной стойкостью, но и стойкостью к воздействию высоких температур, а высокий коэффициент внешней диффузии позволяет фактически, не снижая каталитическую активность катализатора, уменьшить его объем, открывая тем самым путь к созданию малообъемных каталитических систем. Учитывая эти преимущества, представляет особый интерес получение блочных катализаторов на основе керамических ВПЯМ с использованием синтезированных церийсодержащих композиций и исследование их каталитической активности [431].

Отметим, что процесс приготовления малообъемных блочных ячеистых каталитических контактных элементов, в отличие от традиционных нанесенных катализаторов, получаемых в две стадии, состоит из трех стадий [421, 431]:

Первая стадия – получение керамического каркаса – высокопроницаемого ячеистого материала (ВПЯМ) методом дублирования сетчато-ячеистой полимерной матрицы, которая является структурообразующей и состоит из ретикулированного пенополиуретана – ППУ. Сущность метода заключается в термодеструкции пропитанной керамическим шликером полимерной матрицы и

дальнейшем спеканием компонентов шликера при повышенных температурах с образованием прочного каркаса. Основным структурным элементом синтезированного ячеистого каркаса ВПЯМ, который можно рассматривать как своеобразную реплику структурообразующей полимерной матрицы, являются перемычки – трехгранные в сечении ребра ячейки, имеющие внутри трехгранные поры, остающиеся после выгорания полимерной основы, которые образуют внутреннюю сквозную систему капилляров. Полученный керамический ячеистый материал обладает низкой удельной поверхностью - 0,1-0,12 м<sup>2</sup>/г (рисунок 8.1). В составе шликера использовали полуфарфоровую массу марки ПФЛ-1 (основное связующее), инертный наполнитель (электроплавленный корунд марки F-360) и 5% раствор поливинилового спирта (временная технологическая связка).



Рисунок 8.1 – Микрофотографии ячеистого каркаса ВПЯМ: а – ячейка (общий вид, d<sub>яч</sub>~1350 мкм), б – перемычка (δ ~133 мкм).

На данном этапе происходит формирование первичных структурных характеристик (порозность, свободный объем, диаметр ячейки, их распределение по размеру, объемная усадка), определяющих такие важные эксплуатационные свойства, как механическая прочность, гидравлическое сопротивление, коррозионная стойкость.

Вторая стадия – получение высокопроницаемого пористого ячеистого носителя (ВПЯН). Для улучшения адгезии и подготовки поверхности ВПЯМ к импрегнированию каталитически активного церийсодержащего слоя наносят вторичный носитель – пористый слой γ-Al<sub>2</sub>O3 из алюмозоля - раствора коллоидного гидроксида алюминия (III) в количестве 5–8 % по массе, размер частиц которого составляет 80-200 нм.

Нанесение пористого слоя в виде γ-Al<sub>2</sub>O3 позволяет увеличить удельную поверхность ВПЯН до 15,3 м<sup>2</sup>/г (в 100 раз). При этом, принимая в расчет содержание нанесенного слоя в образце, удельная поверхность равна 200 м<sup>2</sup>/г, средний размер – 5,9 нм.

**Третья стадия** — получение высокопористого ячеистого катализатора. Суть процесса заключается в нанесении на подготовленную внешнюю поверхность ВПЯН каталитически активной композиции: оксидов *d*- и *f*-элементов методом пропитки из растворов нитратов соответствующих металлов. Согласно данным измерений текстурных характеристик катализаторов в результате импрегнирования оксидов переходных металлов пористая структура носителя практически полностью сохраняется. В работе [440] предложен суспезионный метод нанесения активного компонента на поверхность блочных носителей.

Целью дальнейших исследований был сравнительный анализ вышерассмотренных методов нанесения каталитической композиции Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub> на поверхность ВПЯМ.

Изготовленные образцы катализаторов диаметром 28 мм и высотой 45 мм после сушки имели общую пористость 85%, среднюю кажущуюся плотность 0,3 г/см<sup>3</sup>, внешнюю объемную поверхность ~ 2500 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> (соответствует внешней поверхности сфер с диаметром 2,0 мм). Объем каталитического слоя (одного блока) - 28,2 см<sup>3</sup>.

#### 8.1 Катализаторы Pr0,1Zr0,18Ce0,72O2-6/ВПЯМ

Нанесение проводили из смеси водных растворов нитрата церия (III), цирконила и празеодима (III). Количество нанесенной фазы составляет ~ 6,5 масс.%. Согласно исследованием, проведенным методом СЭМ, в процессе импрегнирования происходит образование равномерного каталитического покрытия (рисунок 8.2 а). Размер частиц составляет 3-4,5 мкм (рисунок 8.2 б).

Применение суспензионного метода нанесения композиции не позволило достичь требуемого количества нанесенного слоя ~ 6 мас. % при однократном нанесении. Для достижения необходимого содержания нанесение проводили дважды. В отличие от вышерассмотренного метода пропитки, на микрофотографиях СЭМ (рисунок 8.3 а) присутствуют участки ВПЯН, не содержащие активного компонента. Возможной причиной этого является более низкая адгезия пропиточной смеси. Размер частиц составляет 1,5 -3,5 мкм (рисунок 8.3 б).

На рисунках 8.4 и 8.5 представлены данные по конверсии в реакции CO+NO для катализаторов, нанесение покрытия которых проводилось пропиточным и суспензионными методами. Образец, покрытие которого импрегнировано из растворов нитратов церия, цирконила и празеодима, демонстрирует более высокую активность. По-видимому, это связано с тем, что в процессе нанесения из растворов нитратов создается активный поверхностный слой, непосредственно принимающий участие в каталитическом превращении. В то время как в покрытии, полученное суспензионным методом, атомы активных компонентов расположены не только на поверхности, но и объеме слоя, что способствует снижению активности.

Таким образом, на основании проведенных исследований каталитической активности приготовленных образцов в реакции CO + NO можно констатировать, что метод пропитки является не только более простым, но и более эффективным (таблица 8.1).



Рисунок 8.2 - Микрофотографии СЭМ образца Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>/ВПЯМ, нанесение покрытия которого проводилось методом пропитки из растворов нитратов металлов





Рисунок 8.3 - Микрофотографии СЭМ образца Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>/ВПЯМ, нанесение покрытия которого проводилось суспензионным методом



Рисунок 8.4 – Зависимость конверсии СО (кривая 1) и NO (кривая 2) от температуры в присутствии образца Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>/ВПЯМ, нанесение покрытия которого проводилось методом пропитки



Рисунок 8.5 - Зависимость конверсии СО (кривая 1) и NO (кривая 2) от температуры в присутствии образца Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>/ВПЯМ, нанесение покрытия которого проводилось суспензионным методом

304

Таблица 8.1 – Свойства катализаторов	Pr <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,18</sub> Ce <sub>0,72</sub> O <sub>2-δ</sub> /ВПЯМ,	полученных
путем пропитки и суспензионным метод	ĮОМ	

Метод нанесения покрытия	Метод	Суспензионный				
	пропитки	метод				
Содержание, мас.%	6,5	6,0				
Кратность пропиток	1	2				
Температура конверсии СО, %						
T <sub>50%</sub> , °C	415	439				
T <sub>90%</sub> , °C	540	593				
Температура конверсии NO, %						
T <sub>50%</sub> , °C	595	-				
Х <sub>МАХ</sub> , % при температуре 700°С	53	42				

# 8.2 Каталитические свойства MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/ВПЯМ в реакции восстановления NO

Как показали результаты исследований, представленные в главе 6, бикомпонентные каталитические композиции MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> обладают высокой каталитической активностью в реакциях окисления CO и глубокой конверсии метана. Вследствие этого целесообразным являлось изучение активности катализатора Mn-Ce/BПЯН с соотношением металлов Mn:Ce = 1 в реакции CO + NO. Нанесение проводили методом пропитки из растворов нитратов соответствующих металлов.

Содержание нанесенных компонентов составило ~ 6 мас. %. Согласно исследований, проведенных методом СЭМ, наблюдается формирование равномерного покрытия (рисунок 8.6 а). Размер частиц составляет 2 – 3,5 мкм (рисунок 8.6 б).





Рисунок 8.6 – Микрофотография СЭМ образца  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub>/ВПЯМ

Каталитическая система демонстрирует высокую каталитическую активность, превышающую таковую для Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>/BПЯМ, что обусловлено более легким редокс-переходом Mn<sup>2+</sup>/ Mn<sup>3+</sup>/ Mn<sup>4+</sup>.



Рисунок 8.7 - Зависимость конверсии СО (кривая 1) и NO (кривая 2) от теvпературы в присутствии образца MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/ВПЯМ

Следует отметить, что конверсия по СО для исследованных образцов Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>/ВПЯМ и Mn-Ce-O/ВПЯМ выше конверсии по NO, что обусловлен протеканием реакции по механизму Марса-Ван-Кревелена с участием решеточного кислорода. В то время как реакция восстановления NO протекает только за счет реакции с участием монооксида углерода.

В целом, проведенные исследования показали целесообразность использования блочных элементов с пространственно-упорядоченной, сетчатоячеистой структурой на основе керамических ВПЯМ в качестве носителя для церийсодержащих каталитических покрытий.

#### 8.3 Выводы по главе 8

Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) являются на сегодняшний день одними из наиболее перспективных носителей катализаторов благодаря высокому значение открытой пористости при сравнительно большом размере «окон» между ячейками, отсутствию полностью закрытых ячеек обеспечивает значение коэффициента проницаемости ВПЯМ порядка.

Для формирования каталитически активного слоя целесообразно применять широко используемый в технологии нанесенных катализаторов метод пропитки. При этом образуется равномерный слой церийсодержащих композиций, проявляющих активность в реакции восстановления NO. Анализ кинетики процесса на синтезированных материалах показал, что окисление CO протекает более активно нежели восстановление NO.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности использования в качестве активного каталитического покрытия церийсодержащие композиции:  $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$  и  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub>, которые применяться в качестве самостоятельных катализаторов, а также в качестве носителей активного компонента – Pt, Pd, Ru, Au.

#### выводы

1. Разработаны теоретические положения направленного синтеза многокомпонентных церийсодержащих композиций, проявляющих высокую каталитическую активность в реакциях конверсии СО, глубокого окисления СН<sub>4</sub>, восстановления NO, окисления сажи, имеющих важное практическое значение для детоксикации промышленных газовых смесей и автомобильных выбросов.

 Установлено, что при воздействии γ-излучения на катализатор Pd/CeO<sub>2</sub> происходит увеличение содержания слабосвязанных форм кислорода, что приводит к росту каталитической активности за счет интенсификации обмена решеточного и слабосвязанных форм кислорода.

3. Синтезирован биметаллический катализатор Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> с применением в качестве предшественника гетероядерного карбоксилатного комплекса PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>. Исследовано влияние химической природы среды термической обработки на структурные, дисперсные характеристики и активность  $Pd-Ag/CeO_2$ каталитическую В реакции окисления CO. Установлено, что проведение термической обработки материала после нанесения прекурсора в восстановительной среде приводит к формированию наиболее активной каталитической композиции, благодаря высокому содержанию биметаллических частиц Pd-Ag и кластеров Pd<sup>0</sup>.

4. Исследована термическая стабильность твердых растворов  $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ , синтезированных гидроксидным и карбонатным методами, в интервале температур 500-800°C. Обоснованы параметры синтеза флюоритоподобного твердого раствора Zr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> гидроксидным методом температура и рН среды, определены коэффициенты фильтрации суспензии гидроксидов церия и циркония в зависимости от параметров синтеза. Установлено, что оптимальными условиями синтеза явлется температурный интервал 40-60°C и pH среды  $\geq 11$ . Показано, что применение флокулянта – 1 мас.% раствора полиакриламида (ПАА) в количестве 3 об.% позволяет не 309

309

только увеличить коэффициент фильтрации, но и способствует увеличению удельной поверхности твердого раствора Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> от 78 до 150 м<sup>2</sup>/г за счет протекающей деструкции ПАА на стадии прокаливания.

5. Рассмотрена взаимосвязь «состав-структура-каталитическая активность» для многокомпонентных флюоритоподобных твердых растворов с кристаллической структурой типа флюорита  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu, на основании анализа которой осуществлен выбор наиболее активной композиции  $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$  для дальнейшего применения в качестве носителя активного компонента.

6. Методами XANES и EXAFS исследована архитектура наноструктур сильного взаимодействия «металл-носитель» в каталитических композициях  $M/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pt, Pd, Ru. Показано, что интенсивность взаимодействия «металл-носитель» возрастает в ряду  $Ru \rightarrow Pd \rightarrow Pt$ . Установлено, что для платиновых катализаторов характерно присутствие наноструктур PtO и PtO<sub>2</sub>, в то время как для палладиевых и рутениевых катализаторов отмечено присутствие металлической фазы.

 $Au/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$ 7. Синтезирован катализатор низкотемпературного CO, предшественником окисления активного компонента которого является дисперсия наночастиц Au, полученных методом радиационно-химического восстановления В системе HAuCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/AOT/изооктан, где АОТ – бис (2-этилгексил)сульфосукцинат натрия. Важным преимуществом разработанной композиции является низкое содержание активного компонента 0,05 мас. % Au, что позволяет снизить себестоимость катализатора.

8. Разработана методика синтеза высокоактивных бикомпонентных нанокомпозитов  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> методом соосаждения пероксосоединений Mn и Ce. Изучена термическая устойчивость композиции  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> с содержанием  $Mn \le 50$  мол.%. Теоретически обоснована необходимость проведения допирования композиции  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> ионами  $Zr^{4+}$  с целью повышения термической устойчивости. Показано, что данная композиция 310

может быть использована в качестве носителя высокоактивного катализатора Au/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> низкотемпературного окисления CO.

9. Разработан метод синтеза бикомпонентных флюоритоподобных твердых растворов  $Sn_xCe_{1-x}O_2$ , где  $0 < x \le 0,15$ , в водно-изопропанольной среде (концентрация солей Ce<sup>+3</sup> и Sn<sup>+2</sup>- 0,2 моль/л, растворитель – изопропиловый спирт, осадитель – водный раствор гидроксида аммония (9,5 моль/л), pH среды 9-10, сушка при температуре 80°C в течение 6-8 часов, прокаливание при температуре 550°C в течение 2 часов). Композиция Sn<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub> обладает наиболее высокой каталитической активностью в реакциях окисления CO и глубокой конверсии метана. Активность твердых растворов в обоих процессах возрастает в следующем ряду:

 $CeO_2 \rightarrow Sn_{0,15}Ce_{0,85}O_2 \rightarrow Sn_{0,05}Ce_{0,95}O_2 \rightarrow Sn_{0,10}Ce_{0,90}O_2.$ 

10. Проведены сопоставительные испытания 0,5 мас. Pd/CeO<sub>2</sub>/BПЯМ и промышленного катализатора PK-505 (0,5 мас. % Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) производства Редкинского катализаторного завода. Установлено, что полная конверсия CO на 0,5% Pd/CeO<sub>2</sub>/BПЯМ происходит при температуре 145°C, в то время как в присутствии PK-505 (0,5% Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при температуре 200°C, что указывает на их преимущество и позволяет рекомендовать для дальнейшего использования в системах каталитической газоочистки.

11. Разработаны способ получения высокопроницаемых блочных катализаторов ячеистого строения с нанесенным каталитически активным покрытием в виде твердого раствора Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub> (патент PΦ № 2564672) и метода синтеза твердых растворов Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (патент PΦ № 2688945).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонов А.И. Высокотемпературная химия кислородсодержащих соединений церия. / А.И. Леонов ; Наука. – Л.: Наука, 1969. – 201 с.

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

3. Debnath S. Optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films / S. Debnath, M. R. Islam, M.
S. R. Khan // Bulletin of Materials Science. - 2007. - V. 30. - № 4. - P. 315-319.

4. Xi-hong L. Porous CeO<sub>2</sub> nanowires / nanowire arrays: electrochemical synthesis and application in water treatment / L. Xi-hong, Zh. De-zhou, G. Jia-yong, L. Zhao-qing, L.Chao-lun, L. Peng, T. Ye-xiang // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – V. 20 (34). – P.7118-7122.

5. Tiebao Wang. Fabrication of Nano-CeO<sub>2</sub> and Application of Nano-CeO<sub>2</sub> in Fe Matrix Composites / Wang Tiebao, Cui Chunxiang, Wang Xiaodong, Li Guobin // Journal of Nanomaterials. -2010. - V. 2010. - P. 5.

6. Xu Can. Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications / Can Xu, Xiaogang Qu // NPG Asia Materials. -2014. - V. 6. - P. 16.

7. Younis A. Cerium Oxide Nanostructures and their Applications / A. Younis, D. Chu, S. Li // Functionalized Nanomaterials. – 2016. – URL: <u>https://www.intechopen.com/books/functionalized-nanomaterials/cerium-oxide-</u> nanostructures-and-their-applications (дата обращения 12.08.2019).

8. Wen-Xiang Tang. Nanostructured cerium oxide: preparation, characterization, and application in energy and environmental catalysis / Tang Wen-Xiang, Gao Pu-Xian // Materials Research Society. – 2016. – V.6. – P.311-329.

9. Namai Y. Atom–resolved noncontact atomic force microscopic and scanning tunneling microscopic observations of the structure and dynamic behavior of  $CeO_2(111)$  surfaces / Y. Namai, K. I. Fukui, Y. Iwasawa // Catalysis Today. – 2003. – V. 85. – Nº 2-4. – P. 79-91.

10. Trovarelli A. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis? / A. Trovarelli, J. Llorca // ACS Catalysis. – 2017. – V. 7. – № 7. – P. 4716-4735.

11. Fabris S. Electronic and atomistic structures of clean and reduced ceria surfaces
/ S. Fabris, G. Vicario, G. Balducci, S. De Gironcoli, S. Baroni // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109. – №. 48. – P. 22860-22867.

12. Namai Y. Atom–resolved, noncontact atomic force microscopic observations of  $CeO_2(111)$  surfaces with different oxidation states: Surface structure and behavior of surface oxygen atoms / Y. Namai, K. I. Fukui, Y. Iwasawa // Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107. – No 42. – P. 11666-11673

13. Kullgren J. Oxigen Vacancy Chemistry in Ceria / J. Kullgren // University dissertation from Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the faculty of Science and Technology. -2012. -59 p.

14. Mochizuki S. Photo-induced spectral change in  $CeO_2$  and  $CeO_2$ -based solid solution at room temperature / S. Mochizuki, F. Fujishiro, S. Kano // Physica B: Condensed Matter. – 2009. – V. 404. – No 23–24. – P. 4858–4861.

15. Mogensen M. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria / M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett // Solid State Ionics. – 2000.
– V. 129. – № 1–4. – P.63–94.

16. Choi Y.M. Characterization of  $O_2$ -Ce $O_2$  interactions using in situ Raman spectroscopy and first-principle-calculations / Y.M. Choi, H. Abernathy, H.-T. Chen, M.C. Lin, M. Liu // ChemPhysChem. – 2006. – V. 7. – No 9. – P. 1957-1963.

17. Tana. Morphology-dependent redox and catalytic properties of  $CeO_2$  nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles / Tana, M. Zhang, J. Li, H. Li, Y. Li, W. Shen // Catalysis Today. – 2009. – V. 148. – No 1-2. – P. 179-183.

18. Huang M. CO Adsorption and Oxidation on Ceria Surfaces from DFT+U Calculations / M. Huang, S. Fabris // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – № 23. – P. 8643-8648.

19. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение / В.К. Иванов, А.Б. Щербаков, А.Е. Баранчиков, В.В. Козик. – Томск: Издательство ТГУ, 2013. – 284 с. – ISBN: 978-5-7511-2182-2.

20. Гуляев Р.В. Взаимодействие палладия с поверхностью церий– содержащих носителей и роль поверхностных фаз в низкотемпературном окислении СО : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Гуляев Роман Владимирович ; науч. рук. А.И. Боронин ; Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН. – Новосибирск, 2010. – 153 с.

21. Huang Y. Experimental and first-principles DFT study on oxygen vacancies on cerium dioxide and its effect on enhanced photocatalytic hydrogen production / Y. Huang, C.-F. Yan, C.-Q. Guo, Y. Shi // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. –  $N_{2}$  19. – P. 7919–7926.

22. Щербаков А.Б. Наноматериалы на основе диоксида церия: свойства и перспективы использования в биологии и медицине / А.Б. Щербаков, Н.М. Жолобак, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков, Н.Я. Спивак // Биотехнология. – 2011. – Т. 4. – С.9-28.

23. Gong X.–Q. Computational Simulation of Rare Earth Catalysis / X.–Q. Gong, L.–L. Yin, J. Zhang, H.–F. Wang, X.–M. Cao, G. Lu, P. Hu // Advances in Chemical Engineering. – 2014. – V. 44. – P. 1-60.

24. Tsunekawa S. Orgin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles / S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.Q. Li, Y. Kawazoe, A. Kasuya // Physical Review Letters. – 2000. – V. 85. – P.3440-3443.

25. Della Mea G.B.Tuning the oxygen vacancy population of cerium oxide (CeO 2-x, 0 < x < 0.5) nanoparticles / G. B. Della Mea, L. P. Matte, A. S. Thill, F. O. Lobato, E. V. Benvenutti, L. T. Arenas, A. Jürgensen, R. Hergenröder, F. Bernardi // Applied Surface Science. – 2017. – V. 422. – P. 1102-1112.

26. Wu L. Oxidation state and lattice expansion of  $CeO_{2-x}$  nanoparticles as a function of particle size / L. Wu, H. Wiesmann, A.R. Moodenbaugh, R.F. Klie, Y. Zhu, D.O. Welch, M. Suenaga // Physical Review B. – 2004. – V. 69. – No 12. – P.125415–1.

27. Chen L. Size-related lattice parameter changes and surface defects in ceria nanocrystals / L. Chen, P. Fleming, V. Morris, J.D. Holmes, M.A. Morris // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – P. 12909-12919.

28. Zhang F. Cerrium oxide nanoparticles: Size–selective formation and structure analysis / F. Zhang, S.W. Chan, J.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman // Applied Physics Letters. – 2002. – V. 80. – № 1. – P.127-129.

29. Иванов В.К. Структурно–чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия / В.К. Иванов, А.Б. Щербаков, А.В. Усатенко // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – № 9. – С. 924-941.

30. Nakajima A. Defect–induced Raman spectra in doped CeO<sub>2</sub> / A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame // Physical Review B. – 1994. – V. 50. – № 18. – P. 13297-13307.

31. Abbasi Z. Comparative synthesis and physicochemical characterization of CeO<sub>2</sub> nanopowder via redox reaction, precipitation and sol–gel methods used for total oxidation of toluene / Z. Abbasi, M. Haghighi, E. Fatehifar, N. Rahemi // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. – 2011. – V. 7. –  $N_{2}$  6. – P. 868-876.

32. Migani A. Dramitic reduction of oxygen vacancy formation energy in ceria particles: a possible key to their remarkable reactivity at the nanoscale / A. Migani, G.N. Vayssilov, S.T. Bromley, F. Illas, K.M. Neyman // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – V. 20. – P. 10535-10546.

33. .Tschone A. Synthesis of nanostructured Catalytic materials using a modified magnetron sputtering technique / A. Tschone, J.Y. Ying // Nanostructured Materials. – 1994. – V. 4. – P. 617–619.

34. Bai W. Thermophoresis–assisted vapor phase synthesis of  $CeO_2$  and  $Ce_xY_{1-x}O_{2-\delta}$  nanoparticles / W. Bai, K.L. Chjoy, N.H.J. Stelzer, J. Scoonman // Solid State Ionics. - 1999. – V. 116. – P. 225-228.

35. Adachi G. The binary rare earth oxides / G. Adachi, N. Imanaka // Chemical Reviews. – 1998. – V. 98. – P. 1479-1514.

36. 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.  $-2000. - V. 2. - N \ge 8. - P. 767-772.$ 

37. Yu X. Synthesis of cerium (IV) oxide ultrafine particles by solid-state reactions
/ X. Yu, F. Li, X. Ye, X. Xin, Z. Xue // Journal of the American Chemical Society. –
2000. – V. 83. – P. 964-966.

38. Kilbourn B.T. Cerium: A Guide to its role in chemical technology / B.T. Kilbourn. – New-York: Molycorp, 1992. – 42 p.

39. Жилина О.В. Синтез гидрозоля диоксида церия и исследование его коллоидно-химических свойств : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.11 / Жилина Ольга Викторовна; науч. рук. В.В. Назаров ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2003. – 128 с.

40. Патент № 300853-В1 Франция, МКИ6 C01F17/00 Process for obtaining a cerium oxide.

41. Иванов В.К. Формирование нанокристаллического диоксида церия из водно-спиртовых растворов нитрата церия (III) / В.К. Иванов, О.С. Полежаева, Ф.Ю. Шариков, Ю.Д. Третьяков // Доклады Академии наук. – 2006. – Т. 411. – № 4. – С. 485-487

42. Иванов В.К. Фрактальная структура нанодисперсных порошков диоксида церия / В.К. Иванов, О.С. Полежаева, Г.П. Копица, А.Е. Баранчикова, Ю.Д. Третьяков // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 3. – С.139–144.

43. Иванов В.К. Получение нанокристаллического диоксида церия с контролируемым размером частиц и кислородной нестехиометрией / В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков, Ю.Д. Третьяков // Химическая технология. – 2010. – Т. 10. – № 3. – С.139-144.

44. 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.

45. 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.

46. Zhang F. Ceria nanoparticles: Size, size distribution, and shape / F. Zhang, Q. Jin, S.W. Chan // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 95. –P. 4319-4326.

47. Zhang F. Cerrium oxide nanoparticles: Size–selective formation and structure analysis / F. Zhang, S.W. Chan, J.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman // Applied Physics Letters. – 2002. – V.  $80. - N_{\odot} 1. - P.127-129$ .

48. Иванов В.К. Функциональные наноматериалы на основе диоксида церия и элементов подгруппы титана: синтез, исследование структуры и размерных эффектов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.21 / Иванов Владимир Константинович ; ИОНХ РАН. – Москва, 2011. – 292 с.

49. Иванов В.К. Синтез нанопорошков CeO2 и ZnO с контролируемым размером частиц методом гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина / В.К. Иванов, В.В. Козик, А.С. Шапорев, А.Е. Баранчиков, С.А. Кузнецова, А.В. Заболотская // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т.19. – С. 249-257.

50. Полежаева О.С. Синтез нанодисперсного диоксида церия с контролируемым размером частиц и шириной запрещенной зоны / О.С. Полежаева, Н.В. Ярошинская, В.К. Иванов // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52. – № 8. – С. 1266-1271.

51. Иванов В.К. Синтез ультратонких нанопластин диоксида церия / В.К.
Иванов, О.С. Полежаева // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54. – № 10.
– С. 1602-1604.

52. Полежаева О.С. Механизм образования нанокристаллического диоксида церия из водных растворов нитрата церия (III) и гексаметилентетрамина / О.С. Полежаева, Н.В. Ярошинская, В.К. Иванов // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 1. – С.57-63.

53. Патент № 26088583 Франция, МКИ6 С 01F17/00. High surface area eerie oxide and its manufacture.

54. 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.

55. Wang S. Shape–controlled synthesis of CeOHCO<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> microstructures / S. Wang, F. Gu, C. Li, H. Cao // Journal of Crystal Growth. – 2007. – V. 307. – P. 386-394.

56. Zhang D. Facile synthesis of ceria rhombic microplates / D. Zhang, L. Huang, J. Zhang, L. Shi // The Journal of Materials Science. – 2008. – V. 43. – P. 5467-5650.

57. Комиссарова А.Н. Соединения редкоземельных элементов, (карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты) / А.Н. Комиссарова, В.М. Шацкий. – М.: Наука, 1984. – 235 с.

58. Проценко Т.В. Получение оксида церия (IV) с высокой удельной поверхностью: дис....канд.техн.наук : 05.17.01 : Проценко Татьяна Владимировна ; науч.рук. А.И. Михайличенко ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2000. – 126 с.

59. Данилова И.Г. Влияние способа приготовления CeO<sub>2</sub> на его свойства / И.Г. Данилова, Е.М. Славинская, В.И. Зайковский, А.С. Иванова, А.И. Боронин, Р.В. Гуляев, Ю.И. Амосов //Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – № 1. – С.153–158.

60. 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 p. – ISBN 0-8155-1445-X.

61. Vantomme A. Surfactant–assisted large–scale preparation of crystalline CeO<sub>2</sub> nanorods / A. Vantomme, Z.Y. Yuan, G.H. Du, B.L. Su // Langmuir. – 2005. – V. 21 (3). – P. 1132–1135.

62. Zhang D.S. Facile synthesis of ceria rhombic microplates / D.S. Zhang, L. Huang, J.P. Zhang, L.Y. Shi // Journal of Materials Science. – 2008. – V. 43. – P. 5647–5650.

63. 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.

64. 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/

65. Ванецев А.С. Микроволновой синтез индивидуальных многокомпонентных оксидов / А.С.Ванецев, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – С.433–453.

66. Yang H. Microwave–assisted synthesis of ceria nanoparticles / H. Yang, C. Huang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang. // Materials Research Bulletin. – 2005. – V.40 (10).
– P. 1690–1695.

67. 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.

68. Загайнов И.В. Перспективные способы получения нанокристаллического диоксида церия (обзор) / И.В. Загайнов // Материаловедение. – 2018. – № 3. – С.34– 38.

69. 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.

70. Кравцов А.А. Исследование кислотно–основных свойств поверхности наночастиц CeO<sub>2</sub>, синтезированных золь–гель методом / А.А. Кравцов, Н.С. Семенова, А.В. Блинов, М.А. Ясная, Д.Г. Селеменева // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2015. – № 4–3 (64). – С. 237–244.

71. 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.

72. Trusova E.A. Obtaining of ZnO Nanoparticles Decorated with  $Bi_2O_3$  and NiO by Modified Sol–Gel Technique / E.A. Trusova, K.V. Vokhmintcev // Journal of the American Ceramic Society. – 2014. – V. 97. – P. 135–140.

73. Zagaynov I.V. CuO–CeO<sub>2</sub> composites: Synthesis from mixed sols / I.V. Zagaynov, S.V. Kutsev, E.V. Shelekhov, A.V. Naumkin // Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – V. 444. – P. 159–164.

74. Zagaynov I.V. Formation of mesoporous nanocrystalline ceria from cerium nitrate, acetate or acetylacetonate / I.V. Zagaynov, S.V. Kutsev // Applied Nanoscience. – 2013. – V. 4(3). – P. 339–345.

75. Trusova E.A. Wet-chemistry processing of powdery raw material for high-tech ceramics / E.A. Trusova, K.V. Vokhmintcev, I.V. Zagainov // Nanoscale Research Letters. – 2012. – V. 7. –  $\mathbb{N}$  58. – URL: <u>https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-7-58#citeas</u> (дата обращения: 02.05.2019).

76. Simonenko N.P. Influence of the composition of  $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$  complexes and hydrolysis conditions on the synthesis of titania by sol-gel technology / N.P. Simonenko, V.A. Nikolaev, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – V. 61. – P. 929–939.

77. Egorova, T.L. Liquid-phase synthesis and physicochemical properties of xerogels, nanopowders and thin films of the  $CeO_2-Y_2O_3$  system/ T.L. Egorova, M.V. Kalinina, O.A. Shilova, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Russian Journal of Inorganic Chemistry.– 2016. – V. 61. – P. 1061–1069.

78. Shen Ch. FTIR analysis of the hydrolysis rate in the sol-gel formation of gadolinia-doped ceria with acetylacetonate precursors / Ch. Shen, L.L. Shaw // Journal of Sol-Gel Science and Technology. -2010. - V. 53. - N = 3. - P. 571-577.

79. Zagaynov I.V. Influence of the Ni/Co ratio in bimetallic NiCo catalysts on methane conversion into synthesis gas / I.V. Zagaynov, A.S. Loktev, I.E. Mukhin, A.G. Dedov, I.I. Moiseev // Mendeleev Communications. – 2017. – V. 27. – P. 509–511.

80. Грачева И.Е. Обобщение результатов анализа величины фрактальной размерности золь-гель пористых иерархических структур / И.Е. Грачева, В.А.Мошников, Е.В. Абрашова // Материаловедение. –2013. – № 6. – С. 13–22.

81. 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.
– V. 203. – P. 9–12.

Zagaynov I.V. Gd–Bi–Ce–O materials as catalysts in CO oxidation / I.V.
 Zagaynov // Applied Nanoscience. – 2017. – V. 7. – P. 871–874.

83. Sánchez–Bautista C. The grain boundary effect on dysprosium doped ceria / C. Sánchez–Bautista, A.J. Dos Santos–García, J. PeñaMartínez, J. Canales–Vázquez // Solid State Ionics. – 2010. –V. 181. – P. 1665–1673.

84. Li X. Synthesis and electrical properties of  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2.x}z_2$  (x=0.05-0.3) solid solutions prepared by a citrate-nitrate combustion method / X. Li, Z. Feng, J. Lu, F. Wang, M. Xue, G. Shao // Ceramics International. – 2012. – V. 38. – P. 3203–3207.

85. Yin L. Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles – effect of additives and quantum size effect / L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Koltypin, A. Gedanken // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – V. 246. –  $N_{2}$  1. – P. 78–84.

86. Pinjari D.V. Room temperature synthesis of crystalline CeO2 nanopowder:Advantage of sonochemical method over conventional method / D.V. Pinjari, A.B. Pandit // Ultrasonics Sonochemistry. – 2011. – V. 18. – P. 1118–1123.

87. Yao S.-Y. Deagglomeration treatment in the synthesis of doped–ceria nanoparticles via coprecipitation route / S.-Y. Yao, Z.-H. Xie // Journal of Materials Processing Technology. – 2007. – V. 186. – P. 54–59.

88. Okkay H.  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$  synthesis for solid oxide fuel cell electrolyte by ultrasound assisted co–precipitation method / H. Okkay, M. Bayramoglu, M.F. Öksüzömer // Ultrasonics Sonochemistry. – 2013. – V. 20. – P. 978–983.

89. Yu J.C. Direct sonochemical preparation of high–surface–area nanoporous ceria and ceria–zirconia solid solutions / J.C. Yu, L. Zhang, J. Lin // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – V. 260. – P. 240–243.

90. Meng L. Preparation of ceria–zirconia solid solution with enhanced oxygen storage capacity and redox performance / L. Meng, L. Liu, X. Zi, H. Dai, Zh. Zhao, W. Xinping, H. He // Frontiers of Environmental Science & Engineering in China. – 2010. – V. 4. – P. 164–171.

91. Трусова Е.А. Монолитные катализаторы очистки выхлопных газов автомобильных двигателей (обзор) / Е.А. Трусова, М.В. Цодиков, Е.В. Сливинский, В.Г. Липович // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 4. – С. 243–253.

92. Royer S. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transitionmetal oxides /
S. Royer, D. Duprez // ChemCatChem. – 2011. – V. 3. – P. 24-65.

93. Wu Z. On the structure dependence of CO oxidation over CeO2 nanocrystals with well–defined surface planes / Z. Wu, M. Li, S.H. Overbury // Journal of Catalysis. – 2012.–V. 285 (1). – P. 61–73.

94. Boaro M. On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceria– zirconia model catalysts / M. Boaro, F. Giordano, S. Recchia, V.D. Santo, M. Giona, A. Trovarelli // Applied Catalysis B: Environmental. – 2004. – V. 52(3). – P. 225–237.

95. Aneggi E. Insights into the redox properties of ceria–based oxides and their implications in catalysis / E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – V. 408–412. – P. 1096–1102.

96. Ta N. Facile Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanospheres / N. Ta, M. Zhang, J. Li, H. Li,
Y. Li, W. Shen // Chinese Journal of Catalysis. – 2008. – V. 29(11). – P. 1070–1072.

97. Yada M. Cerium compound nanowires and nanorings templated by mixed organic molecules / M. Yada, S. Sakai, T. Torikai, T. Watari, S. Furuta, H. Katsuki // Advanced Materials. – 2004. – V. 16. – P. 1222–1226.

98. Mai H.–X. Shape–selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes / H.–X. Mai, L.–D. Sun, Ya–W. Zhang, R. Si, F. Wei, H.–P. Zhang, H.–C. Liu, Ch.–H. Yan // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109. – P. 24380–24385.

99. Sayle D.C. Atomistic models for CeO2 (111), (110), and (100) nanoparticles, supported on yttrium–stabilized zirconia / D.C. Sayle, S.A. Maicaneanu, G.W. Watson // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – V. 124. – P. 11429–11439.

100. Lundberg M. Crystallography and porosity effects of CO conversion on mesoporous  $CeO_2$  / M. Lundberg, B. Skårman, L.R. Wallenberg // Microporous and Mesoporous Materials. – 2004. – V. 69. – P. 187–195.

101. Liu X. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods / X. Liu, K. Zhou, L. Wang, B. Wang, Y. Li // Journal of The American Chemical Society. -2009. - V. 131. - N 9. - P. 3140-3141.

102. Chen G. Template-free synthesis of single-crystalline-like CeO2 hollow nanocubes / G. Chen, C. Xu, X. Xinyu, S. Xu, Din , S. Sun // Crystal Growth & Design. – 2008. – V. 8. – № 12. – P. 4449-4453.

103. Данилова И.Г. Влияние способа приготовления СеО2 на его свойства /
И.Г. Данилова, Е.М. Славинская, В.И. Зайковский, А.С. Иванова, А.И. Боронин,
Р.В. Гуляев, Ю.И. Амосов // Кинетика и катализ. – 2010. – Т.51. – № 1. – С.153-158.

104. Synthesis and properties of cerium oxide-based materials / editors S. Scire,L. Palmisano. - Amsterdam : Elsevier, 2020. – 380 p. – ISBN 978-0-12-815661-2.

105. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2-х частях. Т. 2.
/ А. Вест. – Москва : Мир, 1988. – 336 с. – ISBN 5-03-000070-4.

106. Остроушко А. А. Фазовый состав и термические свойства твердых растворов Ce<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-d</sub> (Ln – Sm, Pr) / А.А. Остроушко, О.В. Русских, С.А. Петрова, Р.Г. Захаров, М.В. Просветова // Неорганические материалы. - 2010. - Т.46. – № 9. - С. 1071-1076.

107. Ивановская М. И. Структурные особенности сложнооксидных систем на основе CeO<sub>2</sub>, перспективных в катализе / М. И. Ивановская, Е.В. Фролова, В.А. Садыков // Вестник БГУ. – 2008. - №. 2. - С. 8-12.

108. Иванов В.К. Функциональные наноматериалы на основе диоксидов церия и элементов подгруппы титана: синтез, исследование структуры и размерных эффектов : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 002.00.01 / Иванов Владимир Константинович ; ИОНХ им. Н. С. Курнакова. – Москва, 2011. – 48 с.

109. Гасымова Г. А. Синтез водных золей нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием / Г.А. Гасымова, О.С. Иванова, А.Е. Баранчиков,

А.Б. Щербаков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков // Наносистемы: физика, химия, математика. - 2011. – Т. 2. – № 3. - С.113-120.

110. Порсин А.В. Разработка термостабильного Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me = Pt, Pd, Rh) катализатора, модифицированного оксидами Ce<sub>x</sub>Pr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, для очистки отходящих газов бензиновых двигателей : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04, 02.00.15 / Порсин Андрей Викторович ; Институт катализа им. Г. К. Боресова СО РАН, УПИ им. Б. Н. Ельцина. – Томск, 2010. – 20 с.

111. Медведев Д.А. Наноструктурированные композитные материалы на основе оксида церия и церата бария / Д. А. Медведев, Е. Ю. Пикалова, А. К. Демин, В. Р. Хрустов, И. В. Николаенко, А. В. Никонов, В. Б. Малков, Б. Д. Антонов ///Журнал физической химии. - 2013. - Т. 87. – № 2. - С. 275-283.

112. 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  $C. - 2011. - V. 115. - N_{\odot} 36. - P. 17898-17909.$ 

113. Fagg D.P. The defect chemistry of Ce(Pr, Zr)O<sub>2- $\delta$ </sub> / D. P. Fagg, J. R. Frade, V. V. Kharton, I. P. Marozau // Journal of Solid State Chemistry. - 2006. – V. 179. – № 5. - P.1469-1477.

114. Nikumbh A. K. Formation characterization and rheological properties of zirconia and ceria-stabilized zirconia / A. K. Nikumbh, P. V. Adhyapak // Nature Science.  $-2010. - V. 2. - N_{2} 7. - P. 694-706.$ 

115. Fornasiero P Modification of the redox behaviour of Ce02 induced by structural doping with  $ZrO_2$  / P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani // Journal of Catalysis. – 1996. – V. 164. –  $N_2$  1. - P. 173-183.

116. Vlaic G. Redox property–local structure relationships in the Rh-loaded  $CeO_2$ –ZrO<sub>2</sub> mixed oxides / G. Vlaic; R. Di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kašpa, M. Graziani // Journal of Catalysis. – 1999. – V. 182. – No 2. – P. 378–389.

117. Wang W. Crystal structures, acid-base properties, and reactivities of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  catalysts / W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong // Catalysis Today. – 2009. – V. 148. – No 3-4. – P. 323-328.
118. Miller J. B. Pd Catalysts for Total Oxidation of Methane: Support Effects /
J. B. Miller, M. Malatpure // Applied Catalysis A General. – 2015. – V. 495. – P. 54-62.

119. Tomishige K.  $CeO_2$ –ZrO<sub>2</sub> Solid Solution Catalyst for Selective Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide / K. Tomishige, Y. Furusawa, Y. Ikeda // Catalysis Letters. – 2001. – V. 76. – No 1. – P. 71–74.

120. Гуляев Р.В. Взаимодействие палладия с поверхностью церий-содержащих носителей и роль поверхностных фаз в низкотемпратурном окислении СО : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 / Гуляев Роман Владимирович ; науч. рук. А. И. Боронин ; Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – Новосибирск, 2010. – 153 с.

121. Dutta U. V. Reducibility of  $Ce_{1-x}Zr_X0_2$ : 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. – No 3-4. - P. 165-172.

122. Gupta M. S. Structural investigation of activated lattice oxygen in  $Ce_{1-x}Sn_x0_2$ and  $Cei_{x\cdot y}Sn_xPd_y0_2$  by EXAFS and DFT calculation / M. S. Gupta, K. R. Hegde, U. V. Priolkar, P. R. Waghmare, S. Sarode // Chemistry of Materials. - 2009. - V. 21. – No 24. - P. 5836-5847.

123. Mayernick D. Methane activation and oxygen vacancy formation over  $CeO_2$ and Zr, Pd substituted  $CeO_2$  surfaces / D. Mayernick, M J. Janik // Journal of Physical Chemistry C. - 2008. - V. 112. – No 38. - P. 14955-14964.

124. Kai L. Oxygen Storage Capacity of Pt-, Pd-, Rli/CeO<sub>2</sub>-Based Oxide Catalyst
/ L. Kai, W. Xuezhong, Z. Zexing, W. Xiaodong, W. Duan // Journal of Rare Earths. 2007. - V. 25. - № 1. - P. 6-10.

125. Fornasiero P. Rh-Loaded  $CeO_2$ -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. – No 1. - P. 168-177.

126. Zhao B. Preparation of  $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$  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. – No 3-4. - P. 338-349.

127. Иванова А. С. Физико-химические свойства систем La-Zr-O и Ce-Zr-O, полученных соосаждением / А. С. Иванова, Э. М. Мороз, Г. С. Литвак // Кинетика и катализ. - 1992. - Т. 33. – № 5-6. - С. 1208-1214.

128. Mirota T. Production method of cerium oxide with high storage capacity of oxygen and its mechanism / T. Mirota, T. Hasegawa, S. Aozasa, H. Matsui, M. Motoyama // Journal of Alloys and Compounds. - 1993. - V. 193. – № 1-2. - P. 298-299.

129. 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.

130. Pojanavaraphan C. Effect of catalyst preparation on Au/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> and Au-Cu/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> for steam reforming of methanol / C. Pojanavaraphan, A. Luengnaruemitchai, E. Gulari // International Journal of Hydrogen Energy. - 2013. - V.38.  $- N_{2}$  3. - P. 1348-1362.

131. Аликин Е. А. Синтез, физико-химические и каталитические свойства наноструктурированных композиций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> и катализаторов (Pt,Pd,Rh)/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 05.17.02 / Аликин Евгений Андреевич ; УрФУ им. Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2012. - 24 с.

132. 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.

133. Bo Z. J. Effect of metal doping into  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  on photocatalytic activity of  $TiO_2/Ce_{0.45}Zr_{0.45}M_{0.1}O_x$  (M=Y, La, Mn) / Z. J. Bo, Lintao, G. Maochu, W. J. Li, L. Z. Min, Z. Ming, Y. Chen // Journal of Hazardous Materials. - 2007. - V. 143. –  $N_2$  1-2. - P. 516-521.

134. Туракулова А. О. Зависимость кислородообменных свойств Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> от метода синтеза / А. О. Туракулова, Н. В. Залетова, В. В. Лунин // Журнал физической химии. – 2010. - Т.84. – № 8. - С. 1442-1447.

135. Teng M. Synthesis of mesoporous  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  (x=0,2-0,5) and properties of CuO based catalysts / M. Teng, L. Luo, X. Yang // Mircoporous and Mesoporous Materials. - 2009. - V. 119. – No 1-3. - P. 158-164.

136. Rossignol S. Preparation of zirconia–ceria materials by soft chemistry / S.
Rossignol, Y. Madier, D. Duprez // Catalysis Today. - 1999. - V. 50. – № 2. - P. 261-270.

137. Турко Г.А. Синтез и исследование систем Ce-Zr-Y-La-O со структурой флюорита / Г. А. Турко, А. С. Иванова, Л. М. Плясова, Г. С. Литвак, В. А. Рогов // Кинетика и катализ. - 2005. - Т.46. – № 6. - С. 932-939.

138. Bozo C. Characterization of ceria-zirconia solid solutions after hydrothermal ageing / C. Bozo, F. Gaillard, N. Guilhaume // Applied Catalysis A: General. – 2001.– V.
220. – № 1-2. – P. 69-77.

139. Gateshki M. Atomic-scale structure of nanocrystalline CeO2-ZrO2 oxides by total X-ray diffraction and pair distribution function analysis / M .Gateshki, M. Niederberger, A .S. Deshpande, Y. Ren, V. Petkov // Journal of Physics: Condensed Matter.  $-2007. - V. 19. - N_{2} 15. - P. 156205.$ 

140. Alifanti M. Characterization of  $CeO_2$ -ZrO<sub>2</sub> mixed oxides. Comparison of the citrate and sol-gel methods / M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange, B. Delmon // Chemistry of Materials. – 2003. – V. 15. – No 2. – P. 395-403.

141. Ильичев А.Н. Структура и поверхностные свойства оксидов ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> и Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, полученных микроэмульсионным методом, по данным РФА, ТПД и ЭПР / А. Н. Ильичев, Д. П. Шашкин, Т. И. Хоменко, З. Т. Фаттахова, В. Н. Корчак // Кинетика и катализ. - 2010. - T.51. – № 5. - С. 769-779.

142. Wang S. – P. The catalytic activity for CO oxidation of CuO supported on  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  prepared via citrate method / S. – P. Wang, X. –Y. Wang, J. Huang, S. – M. Zhang, S. – R. Wang, S. – H. Wu // Catalysis Communications. – 2007. – V. 8. – No 3. – P. 231-236.

143. Каплин И. Ю. Промотирующий эффект добавок калия и кальция в церий-циркониевые катализаторы полного окисления СО / И. Ю. Каплин, Е. С. Локтева, Е. В. Голубина, К. И. Макслаков, С. А. Чепняк, В. В. Лунин // Кинетика и катализ. - 2017. - Т.90. – № 11. - С.1634-1642.

144. Каплин И. Ю. Каталитические свойства Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, полученного темплатным методом, в окислении СО / И. Ю. Каплин, Е. С. Локтева, Е. В. Голубина, К. И. Макслаков, С. А. Чепняк, А. В. Леванов, Н. Е. Строкова, В. В. Лунин // Журнал физической химии. - 2016. - Т.90. – № 11. - С. 1634-1642.

145. Liang C. Synthesis of nanostructured ceria, zirconia and ceria-zirconia solid solutions using an ultrahigh surface area carbon material as a template / C. Liang, J. Qiu, Z. Li, C. Li // Nanotechnology. – 2004. – V.15. – P. 843-847.

146. Кузнецова Т.Г. Молекулярный дизайн катализаторов на основе сложных оксидов со структурами флюорита и перовскита для окислительных реакций : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.15 / Кузнецова Татьяна Георгиевна ; Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – Новосибирск, 2012. - 37 с.

147. Ильичев А.Н. Влияние содержания Zr на активность катализаторов 5% CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> в реакции окисления CO кислородом в избытке водорода / А. Н. Ильичев, М. Я. Быховский, З. Т. Фаттахова, Д. П. Шашкин, Ю. Е. Федорова, В. А. Матышак, В. Н. Корчак // Кинетика и катализ. - 2019. - Т. 60. – № 5. - С. 654-664.

148. Колмаков А. Г. Трансформационно-упрочненная ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> керамика на основе порошков синтезированных методом ультразвукового распылительного пиролиза / А. Г. Колмаков, Е. Е. Баранов, Э. М. Лазарев, Н. А. Аладьев, Ю. Э. Мухина // Перспективные материалы. – 2011. - № 1. – С. 53-58.

149. Xu T. Phase assembly and microstructure of  $CeO_2$  – doped  $ZrO_2$  ceramics prepared by spark plasma sintering / T. Xu, P. Wang, P. Fang, Ya. Kan, L. Chen, J. Vleugels, O. V. Biest, J. V. Landuyt // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – V. 25. – No 15. – P. 3437-3442.

150. 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.

151. Мальцева Н. В. Блочные Al – Zr – Ce – катализаторы окисления водорода / Н.В. Мальцева, А. Ю. Постнов, С. А. Лаврищева, А. И. Киршин // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2016. - № 32. – С. 28-33.

152. Hosokawa S. Synthesis of  $CeO_2$ –ZrO<sub>2</sub> solid solution by glycothermal method and its oxygen release capacity / S. Hosokawa, S. Imamura, S. Iwamoto, M. Inoue, M. Inoue // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – V. 31. – №14. – P. 2463-2470.

153. 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. 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.

154. 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, P. Andersen, H. H. Kung, M. Kung // Journal of Catalysis. - 2002.
- V. 209. – № 2. - P. 417-426.

155. Terrbile D. The preparation of high surface area  $CeO_2$ –ZrO<sub>2</sub> mixed oxides by a surfactant-assisted approach / D. Terrbile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. Leitenburg, G. Dolcetti // Catalysis Today. - 1998. - V. 43. – No 1-2. - P. 79-88.

156. Fernandez-Garcia M., Wang X., Belver C., Iglesia-Juez A., Hanson J.C., Rodriguez A. Ca Doping of Nanosize Ce–Zr and Ce–Tb Solid Solutions: Structural and Electronic Effects / M. Fernandez-Garcia, X. Wang, C. Belver, A. Iglesia-Juez, J. C. Hanson, A. Rodriguez // Chemistry of Materials. - 2005. - V. 17. – № 16. - P. 4181-4193.

157. He B. J. – J. Thermally induced deactivation and the corresponding strategies for improving durability in automotive three-way catalysts. A review of latest developments and fundamentals / B. J. – J. He, C. – X. Wang, T. – T. Zheg, Y. – K. Zhao // Johnson Matthey Technology Review. – 2016. – V. 60. –  $N_{2}$  3. – P. 196-203.

158. 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 Chemie B. - 2000. - V. 104. – № 47. - P. 11110-11116.

159. De Leitenburg C. Wet oxidation of acetic acid catalyzed by doped ceria / C.
De Leitenburg, D. Goi, A. Primavera, A. Trovarelli, G. Dolcetti // Applied Catallysis B:
Environmental. - 1996. - V. 11. - P. L29 – L35.

160. Федоренко Н. Ю. Влияние условий синтеза ксерогелей в системе ZrO<sub>2</sub>
- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CeO<sub>2</sub> на свойства порошков и керамики на их основе // Н.Ю. Федоренко,
С. В. Мякин, В. М. Франк, А. С. Долгин, Н. А. Христюк, И. Г. Полякова, М. В.
Поялкова, М. В. Калинина, О. А. Шилова // Физика и химия стекла. – 2020. – Т. 46.
- № 2. – С. 206-212.

161. Машковцев М. А. Синтез и физико-химические свойства материалов состава Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,4</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>X</sub> (где Ln = Y, La, Nd) в качестве компонента автомобильных трѐхмаршрутных катализаторов / М. А. Машковцев, Е. А. Аликин, А. С. Волков, А. С. Афанасьев, В. Н. Рычков // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6. – С. 895-900.

162. Аликин Е. А. Исследование влияния распылительной сушки растворов нитратов на свойства получаемой оксидной системы Ce-Zr-Al-O / E.A. Аликин, A.C. Афанасьев, А.С. Волков, М.А. Машковцев, О.И. Ребрин // Научнотехнический вестник Поволжья. – 2011. – №5. – С. 41-43.

163. Zhao B. Preparation of  $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$  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. – No 3-4. - P. 338-349.

164. Wang J.A. Studies of Zirconia-Doped Ceria Nanomaterials for CO and  $C_3H_8$ Oxidation / J.A. Wang, M.A. Valenzuela, S. Castillo, J. Salmones, M. Moran-Pineda // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2003. – V. 26. – No 1-3. – P. 879–882.

165. Исмагилов И. З. Дизайн высокоэффективного катализатора для каталитического мембранного реактора для производства водорода / И. З. Исмагилов, Е. В. Матус, В. В. Кузнецов, М. А. Керженцев, N. Mota, R. M. Navarro, J.-L. G. Fierro, A.-J. J. Koekkoek, G. Gerritsen, H.-C. L. Abbenhuis, Ю. А. Захаров, З. Р. Исмагилов // Альтернативная энергетика и экология. – 2016. - № 13-14. – Р. 13-30.

166. Ikryannikova L. The red–ox treatments influence on the structure and properties of  $M_2O_3$ –CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> (M=Y, La) solid solutions / L. Ikryannikova, A. Aksenov, G. Markaryan, G. Murav'eva, B. Kostyuk, A. Kharlanov, E. Lunina // Applied Catalysis A: General. - 2001. – V. 210. – Nº 1-2. – P. 225–235.

167. Харланов А. Н. Физико-химические свойства поверхности твердых растворов CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (M = Y, La) / А. Н. Харланов, А. А. Аксенов, Г. Л. Маркарян, Е. В. Лунина, В. В. Лунин // Журнал физической химии. – 2003. – Т. 77. – № 4. – С. 641-647

168. Markaryan G. Red–ox properties and phase composition of  $CeO_2$ –ZrO<sub>2</sub> and  $Y_2O_3$ –CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> solid solutions / G. Markaryan, L. Ikryannikova, G. Muravieva, A. Turakulova, B. Kostyuk, E. Lunina , A. Aboukais // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – V. 151. – No 3. – P. 435–447.

169. Jen H. - W. Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on ceria and ceria–zirconia supports / H. - W. Jen, G. Graham, W. Chun, R. McCabe, J. - P. Cuif, S. Deutsch, O. Touret // Catalysis Today. – 1999. – V. 50. – № 2. – P. 309–328.

170. Yucai H. Rare earth doping effects on properties of ceria-zirconia solid solution / H. Yucai, Y. Ping, L. Tao, J. Wei, L. Bing / Journal of Rare Earths.  $-2006. - V. 24. - N_{\rm P} 1. - P. 86-89.$ 

171. Li M. Effect of doping elements on catalytic performance of CeO2-ZrO2 solid solutions / M. Li, Z. Liu, Y. Hu, M. Wang, H. Li // Journal of Rare Earths. - 2008.
- V. 26. - № 3. - P. 357-361.

172. Порсин А. В. Исследование кислородной емкости церийсодержащих оксидов различного состава для катализаторов очистки выхлопных газов автомобилей / А. В. Порсин, Е. А. Аликин, Н. М. Данченко, В. Н. Рычков, М. Ю. Смирнов, В. И. Бухтияров // Катализ в промышленности. - 2007. - № 6. - С. 39-44.

173. Mikulova J. Properties of cerium–zirconium mixed oxides partially substituted by neodymium: Comparison with Zr–Ce–Pr–O ternary oxides / J. Mikulova, S. Rossignol, F. Gerard, D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez // Journal of Solid State Chemistry. - 2006. – V. 1. –  $N_{2}$  8. - P. 2511-2520.

174. Wen M. F. Catalytic studies on the mixed ceria-zirconia doped  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  or  $Mn^{4+}$  / M. F. Wen, D. Yang, J. Chen, C. L. Song, Y.W. Gu // Solid State Phenomena. - 2007. – V. 121-123. - P. 323-326.

175. Ивановская М. И. Структура и свойства сложнооксидных катализаторов, синтезированных золь-гель методом / М. И. Ивановская, Д. А.

Котиков, В. В. Паньков // ЭБ БГУ. Естественные и точные науки: Химия. - 2008. - URL: https://elib.bsu.by/handle/123456789/9991 (дата обращения: 10.07.2020).

176. Zagaynov I. V. Gd-Bi-Ce-O materials as catalysts in CO oxidation / I. V. Zagaynov // Applied Nanoscience. - 2017. - V. 7. – № 8. - P. 871-874.

177. 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. – V. 203. – P. 9–12.

178. Zagaynov I. V.  $Gd_xZr_yTi_z Ce_{1-x-y-z}O_2$  mesoporous catalysts for oxidation reactions / I. V. Zagaynov, E. Y. Liberman, A. V. Naumkin // Surface Science. – 2015. – V. 642. – P. L11–L15.

179. Trovarelli A. Catalysis by ceria and related materials / A. Trovarelli. -London : Word Scientific Publishing Company, 2007. - 528 p. – ISBN 1-86094-299-7.

180. Benalda A. Effect of the Preparation Method on the Structural and Catalytic Properties of  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> Manganese Oxides / A. Benalda, A. Djadoun, H. Guessis, A. Barama // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. - 2013. - V. 2. – No 1. – P. 01PCS105.

181. Shi. L Low-temperature catalytic combustion of methane over MnOx – CeO2 mixed oxide catalysts / L. Shi, W. Chu, F. Qu, S. Luo // Catalysis Letters. - 2007.
- V. 113. – № 1-2. - P. 59 – 64.

182. Tang X. Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts / X. Tang, J. Chen, Y. Li, Y. Xu, W. Shen // Chemical Engineering Journal. - 2006. - V. 118. –  $\mathbb{N}$  1-2. - P. 119-125.

183. Tu Y. -B. Ultrasonic-assisted synthesis of highly active catalyst Au/MnOx-CeO2 used for the preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich stream / Y. – B. Tu, J. – Y. Luo, M. Meng, G. Wang, J. –J. He // International Journal of hydrogen energy. - 2009. – V.34. –  $N_{2}$  9. - P. 3743-3754.

184. Qi G. Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH3 over  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> catalyst / G. Qi, R. T. Yang // Journal of Catalysis. – 2003. - V.217. –  $N_2$  2. - P. 434-441.

185. Tikhomirov K.  $MnO_x - CeO_2$  mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot / K. Tikhomirov, O. Krocher, M. Elsener, A. Wokaun // Applied Catalysis B: Environmental. - 2006. - V. 64. – No 1-2. - P. 72-78.

186. Zhang H. Effect of Y on improving the thermal stability of  $MnO_x - CeO_2$  catalysts for diesel soot oxidation / H. Zhang, J. Wang, Y. Cao, Y. Wang, M. Gong, Y. Chen // Chinese Journal of Catalysis. - 2015. – V. 36. – No 8. - P. 1333-1341.

187. Shan W. Catalytic oxidation of soot particulates over  $MnO_x - CeO_2$  oxides prepared by complexation-combustion method / W. Shan, N. Ma, J. Yang, X. Dong, C. Liu, L. Wei // Journal of Natural Gas Chemistry. - 2010. - V. 19. – No 1. - P. 86-90.

188. Gao Y.  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> mixed oxides for diesel soot oxidation: a review / Y. Gao, X. Wu, S. Liu, D. Weng, R. Ran // Catalysis Surveys from Asia. – 2018. – V. 22. –  $N_{2}$  4. – P. 230-240.

189. Blanco G. Preparation and characterization of Ce-Mn-O composites with applications in catalytic wet oxidation processes / G. Blanco, M. A. Cauqui, J. J. Delgado, A. Gaitayries, J. A. Perez-Omil, J.M. Rodriquez-Izquierdo // Surface and interface analysis. - 2004. – V. 36. –  $N_{2}$  8. - P. 752-755.

190. Чупрунов Е. В. Основы кристаллографии : учебник для вузов / Е. В. Чупрунов, А. Ф. Хохлов, М. А. Фаддеев. – Москва : Изд-во Физико-математической литературы, 2006. – 500 с. – ISBN 5-94052-060-1.

191. Zhag D - Y. Synthesis of large surface area  $MnO_x - CeO_2$  using CTA and its catalytic activity for soot combustion / D- Y. Zhag, Y. Murata, K. Kishikawa, K. Ikeue, M. Machida // Journal of the Ceramic Society of Japan. - 2008. – V. 116. – No 2. - P. 230-233.

192. Zou Z. – Q. Surfactant-Assisted Synthesis, Characterizations, and Catalytc Oxidation Mechanisms of the of the Mesoporous MnOx-CeO2 ang Pd/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalysts used for CO and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Oxidation / Z. – Q. Zou, M. Meng, Y. - Q. Zha // Journal of Physical Chemistry C. - 2010. - V. 114. –  $N_{2}$  1. - P. 468-477.

193. Rao T. Oxidation of ethanol over Mn-Ce-O and Mn-Ce-Zr-O complex compounds synthesized by sol-gel method / T. Rao, M. Shen, L. Jia, J. Hao, J. Wang // Catalysis Communications. - 2007. - V.  $8. - N_{2}$  11. - P.1743-1747.

194. Li J. W. Removal of formaldehyde over  $Mn_xCe_{1-x}O_2$  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. – No 12. - P. 2546-2553.

195. Ли С. Получение и исследование свойств нового покрытия в нанесенных Pd-катализаторах / С. Ли , М. Чен, С. Чжен // Кинетика и катализ. - 2013. - Т.54. – № 5. - С. 604-610.

196. Zeng X. Catalytic Oxidation of NO over  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> and  $MnO_x$ -TiO<sub>2</sub> Catalysts / X. Zeng, X. Huo, T. Zhu, X. Hong, Y. Su // Molecules. – 2016. – V. 21. – N11. – P. 1491.

197. Фарбун И. А. Свойства наноразмерных материалов на основе оксидов марганца и церия, полученных из цитратных растворов / И. А. Фарбун, И. В. Романова, С. А. Хайнаков, С. А. Кириллов // Поверхность. – 2010. - № 2. - С.197 - 204.

198. Liwei J. Redox behaviors and structural characteristics of  $Mn_{0.1}Ce_{0.9}O_x$  and  $Mn_{0.1}Ce_{0.6}Zr_{0.3}O_x / J$ . Liwei, A. Meiqing, W. Jun, H. Zhichang // Journal of Rare Earths. - 2008. - V.26. – No. - P. 523-527.

199. Machida M.  $MnO_x - CeO_2$  Binary Oxides for Catalytic NOx Sorption at Low Temperatures. Sorptive Removal of  $NO_x / M$ . Machida, M. Uto, D. Kurogi, T.Kijma // Chemistry of Materials. - 2000. – V. 12. – No 10. - P. 3158-3164.

200. Xing S. Characterization and reactivity of Mn-Ce-O composites for catalytic ozonation of antipyrine / S. Xing, X. Lu, L. Ren and Z. Ma. // Royal Society of Chemistry Advances. - 2013. - V.74. – №5. - P. 60279-60285.

201. Глушакова В.Б. Фазообразование твердых растворов на основе диоксида циркония, полученных при синтезе из пероксогидратов / В. Б. Глушакова, А. Е. Лапшин, А. А. Вершинин, Л. И. Подзорова, А. С. Поликанова // Физика и химия стекла. - 2004. - Т.30. – № 6. - С.759-761.

202. Xiong Y. Effect of metal ions doping (M =  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ) on the catalytic performance of MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst for low temperature selective catalytic reduction of

NO with NH3 / Y. Xiong, C. Tang, X. Yao, L. Zhang, L. Li, X. Wang, Y. Deng, F. Gao, L. Dong // Applied Catalysis A: General. – 2015. – V. 495. - P. 206-216.

203. Lin F. Preparation of  $MnO_x$ –CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides for NO<sub>x</sub>-assisted soot oxidation: Activity, structure and thermal stability / F. Lin, X. Wu, S. Liu, D. Weng, Y. Huang // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 226. – P. 105–112.

204. 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.

205. Murugan B. Nature of Manganese Species in  $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$  Solid Solutions Synthesized by the Solution Combustion Route / B. Murugan, A. V. Ramaswamy, D. Srinivas, C. S. Gopinath, V. Ramaswamy // Chemistry of Materials. – 2005 – V.17. – N<u>9</u>15. – P. 3983–3993.

206. Tang X. Pt/MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> catalysts for the complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature / X. Tang, J. Chen, X. Huang, Y. Xu, W. Shen // Applied Catalysis B: Environmental.  $-2008. - V. 8. - N_{2}1-2. - P. 115-121.$ 

207. Jiang H. Hollow  $MnO_x$ –CeO<sub>2</sub> Nanospheres Prepared by a Green Route: A Novel Low-Temperature NH<sub>3</sub>-SCR Catalyst / H. Jiang, J. Zhao, D. Jiang, M. Zhang // Catalysis Letters. – 2014. – V.144. – No 2. – P. 325–332.

208. Румянцева М.Н Химическое модифицирование и сенсорные свойства нанокристаллического диоксида олова : автореф. ... д-ра хим. наук : 02.00.01, 02.00.21 / Румянцева Марина Николаевна ; МГУ. – Москва, 2009. - 46 с.

209. Олексенко Л. П. Наноразмерные сенсорные материалы на основе CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Л. П. Олексенко, Н. П. Максимович, И. П. Матушко, Н. В. Чубаевская // Журнал физической химии. - 2015. - Т.89. – № 3. - С.470-475.

210. Bai S. Facile preparation of  $SnO_2/NiO$  composites and enhancement of sensing performance to  $NO_2/S$ . Bai, J. Liu, R. Guo, D. Li, Y. Song, C. C. Liu, A. Chen // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – V. 249. – P. 22-29.

211. Румянцева М.Н. Нанокомпозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров / М. Н. Румянцева, В. В. Коваленко, А. М. Гаськов,

Т. Панье // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2007. – Т. LI. – № 6. – С. 61-70.

212. Fedorenko G. Semiconductor Gas Sensors Based on Pd/SnO<sub>2</sub> Nanomaterials for Methane Detection in Air / G. Fedorenko, L. Oleksenko, N. Maksymovych G. Skolyar, O. Ripko // Nanoscale Research Letters. - 2017. - V. 12. – P. 329.

213. Ивановская М. И. Влияние структуры и состояния поверхности нанокристалического диоксида олова на его газочувствительные свойства / М. И. Ивановская, Е. А. Оводок, В. В. Кормош, И. Ф. Алякшев, Д. А. Котиков, И. И. Азарко // Вестник БГУ. – 2012. - Т. 2. – № 3. - С. 18-22.

214. Дерлюкова Л.Е. Физико-химические и функциональные свойства модифицированного диоксида олова / Л. Е Дерлюкова, Т. А. Ануфриева, А. А. Винокуров, С. Е. Надхина //Электрохимия. - 2013. - Т. 49. – № 8. - С.847-851.

215. Константинова Е.А. Исследование электронных свойств нанокристаллического диоксида олова методом ЭПР / Е. А. Константинова, И.С. Пентегов, А. В. Марикуца, Д. А. Гришина, Д. М. Дейген, М. Н. Румянцева, А. М. Гаськов, П. К. Кашкаров // Перспективные материалы. - 2011. - № 10. - С. 217-220.

216. Ивановская М. М. Оптимизация условий синтеза наноразмерного SnO<sub>2</sub> для газовых сенсоров / М. М. Ивановская, Е. А. Оводок, Д. А. Котиков, И. И. Азарко // Свиридовские чтения: сборн. ст. вып. 9. – Минск : БГУ, 2011. – С. 74-81. – ISBN 978-985-518-850-7.

217. Gentry S.J. The role of catalysis in solid-state gas sensors // Sens. Actuators / S. J. Gentry, T. A. Jones. - 1986. - V.10. –  $N_{2}$  1-2. - P.141 - 163.

218. Шапошник А.В. Сенсорные свойства наноматериалов на основе диоксида олова по отношению к сероводороду / А.В. Шапошник, Е. А. Сизаск, С. Н. Корчагина, А. А. Звягин, С. В. Рябцев, И. Н. Назаренко // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2014. - Т.14. – № 4. - С. 674-677

219. Leclercq J. New catalytic system foroxidation of isopropyl alcohol with thin film catalysts / J. Leclercq, F. Giraud, D. Bianchi, K. Fiaty, F. Gaillard // Catalysis Communications. – 2014. – V. 46. – P. 192-196.

220. Ayastuy J. L. Synthesis and characterization of low amount tin-doped ceria  $(Ce_xSn_{1-x}O_{2-\delta})$  for catalytic CO oxidation / J. L.Ayastuy, A. Iglesias-González, M. A.Gutiérrez-Ortiz // Chemical Engineering Journal. - 2014. - V. 244. - P. 372-381

221. Sasikala R. Temperature-programmed reduction and CO oxidation studies over Ce–Sn mixed oxides / Sasikala R., Gupta N. M., Kulshreshtha S. K. // Catalysis Letters. – 2001. – V. 71. – № 1-2. P. 69-73.

222. Yao X. Correlation between the physicochemical properties and catalytic performances of  $Ce_xSn_{1-x}O_2$  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.

223. Вишняков А. В. Каталитические свойства композиций SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> в реакции полного окисления метана / А. В. Вишняков, Т. П. Гридасова, В. А. Чащин, К. В. Родина // Кинетика и катализ. - 2011. - Т.52. – № 5. - С.748-752.

224. Somacescu S. Mesoporous nanocomposite sensors based on  $Sn_{1-x}Ce_xO_{2-\delta}$  metastable solid solution with high percentage of  $Ce^{3+}$  valence state for selective detection of H<sub>2</sub> 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.

225. Вишняков А.В. Активность оксидных катализаторов беспламенного сжигания метана. Сообщение 1. Выбор критерия для сравнения каталитической активности / А. В. Вишняков, А. Ю. Крюков, В. А. Чащин, Е. З. Голосман // Химическая промышленность сегодня. - 2007.- № 4. – С. 15 - 19.

226. Вишняков А.В. Активность оксидных катализаторов беспламенного сжигания метана. Сообщение 2. Индивидуальные оксиды, сложные оксидные композиции со структурой флюорита и перовскита / А. В. Вишняков, А. Ю. Крюков, В. А. Чащин, Е. З. Голосман // Химическая промышленность сегодня. - 2007.- № 5. – С. 8 - 16.

227. Вишняков А.В. Активность оксидных катализаторов беспламенного сжигания метана. Сообщение 3. Гексаалюминаты. Сравнение активности соединений разных классов / А. В. Вишняков, А. Ю. Крюков, В. А. Чащин, Е. 3. Голосман // Химическая промышленность сегодня. - 2007.- № 6. - С. 11-15.

228. Iglesias-Gonzalez A. CuO/Ce<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts with low tin content for CO removal from H<sub>2</sub>-rich streams / A. Iglesias-Gonzalez, J.L. Ayastuy, M.P. Gonzalez-Marcos, M.A. Gutierrez-Ortiz // International Journal of Hydrogen Energy. - 2014. - V.  $39. - N_{2} 10. - P. 5213-5224.$ 

229. Иванов В.В. Получение порошков SnO2 разложением термически нестабильных соединений / В. В. Иванов, И.А. Сидорак, А. А. Шубин, Л. Т. Деносова // Журнал Сибирского федерального Университета. Техника и Технологии. - 2010. – Т.3. – № 2. - С. 189-213.

230. Chen Y. – Z. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over  $CuO/Ce_xSn_{1-x}O_2$  catalysts / Y. – Z. Chen, B. –J. Liaw, C.-W. Huang // Applied Catalysis A: General. – 2006. – V. 302. – No 2. – P. 168–176.

231. Халилова О.С. Синтез нанесенных катализаторов глубокого окисления метана на основе SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> / О. С. Халилова, С. А. Кузнецова, С. И. Галанов // Неорганические материалы. - 2016. - Т.52. – № 4. - С. 417-422.

232. Gupta A. Structure of Ce1-xSnxO2 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.

233. 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., Wu S. - H. // Catalysis Communications.  $-2008. - V. 9. - N_{\odot} 6. - P. 1259 1264.$ 

234. 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.

235. 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.

236. Hassan S.S.M. A  $SnO_2/CeO_2$  Nano-Composite Catalyst for Alizarin Dye Removal from Aqueous Solutions / S. S. M. Hassan, A. H. Kamel, A. A. Hassan, A. E. - G. E. Amr, H. A. El-Naby, E. A. Elsayed // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. –  $N_2$  2. – P. 254.

237. Cao J.- L. CuO/Ce<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: synthesis, characterization and catalytic performance for low-temperature CO oxidation / J.- L. Cao, Wang Y., Sun G., Zhang Z.
Y. // Transition Metal Chemistry. - 2011. - V.36. – № 1. - P.107-112.

238. 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. –  $N_{2}$  3. - P. 426-431.

239. Guo L. Effect of Sn-rich and Ce-rich  $Sn_{1-x}Ce_xO_2$  supports of Pd catalysts on CO oxidation / L. Guo, Y. Tian, J. Li, D. Zhao, X. Yu, T. Ding, Z. Jiang // Catalysis Today. - 2019. – V. 355. – P. 358-365.

240. Mihaiu S. Sn-Ce-O advanced materials obtained by thermal decomposition of some precursors / S. Mihaiu, A. Braleanu, M. Ban, J. Madarasz, G. Pokol // Journal of optoelectronics and advanced materials. - 2006. - V. 8. –  $N_{2}$  2. - P.572-575.

241. Tang D. Phase Transitions in binary SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> System prepared by a solgel Method / D. Tang, X. Wang, T. Zhang // Solid State Phenomena. - 2006. - V.118. -P.555-560.

242. Vasilchenko D. B. Effect of Pd deposition procedure on activity of  $Pd/Ce_{0.5}Sn_{0.5}O_2$  catalysts for low-temperature CO oxidation / D. B. Vasilchenko, R. V. Gulyaev, E. M. Slavinskaya, O. A. Stonkus, Y. V. Shubin, S. V.Korenev, A. I. Boronin // Catalysis Communications. – 2016. – V. 73. – P. 34–38.

243. Cargnello M. Synthesis of dispersible  $Pd@CeO_2$  core-shell nanostructures by self-assembly / M. Cargnello, N. L. Wieder, T. Montini, R. J. Gorte, P. Fornasiero // Journal of the American Chemical Society. - 2010. - V. 132. – No 4. - P. 1402-1409.

244. 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.

245. Liang F. Positive effect of water vapor on CO oxidation at low temperature over Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst / F. Liang, H. Zhu, Z. Oin, H. Wang, G. Wang, J. Wang // Catalysis Letters. - 2008. - V. 126. - № 3-4. - P. 353-360.

246. Niu F. Facile synthesis, characterization and low-temperature catalytic performance of Au/CeO<sub>2</sub> nanorods / F. Niu, D. Zhang, L. Shi, X. He, H Li, H. Mai, T. Yan // Materials Letters. - 2009. - V.  $63. - N_{2}$  24-25. - P. 2132-2135.

247. Soares J. M. C. The role of impurities on the low temperature CO oxidation on Au/TiO<sub>2</sub> / J. M. C. Soares, M. Hall, M. Cristofolini, M. Bowker // Catalysis Letters. - 2006. - V. 109. –  $N_{2}$  1-2. - P. 103-108.

248. 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. –  $N_{2}$  24. – P. 7698-7705.

249. Bu Y. Understanding of Au-CeO2 interface and its role in catalytic oxidation of formaldehyde / Y. Bu, Y. Chen, G. Jiang, X. Hou, S. Li, Z. Zhang // Applied Catalysis B: Environmental – 2020. – P. 118138.

250. 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. –  $N_{2}$  3-4. - P. 420-424.

251. Zhu J. Mesoporous  $MCo_2O_4$  (M = Cu, Mn and Ni) spinels: Structural replication, characterization and catalytic application in CO oxidation / J. Zhu, Q. Gao // Microporous and Mesoporous Materials. - 2009. - V. 124. – No 1-3. - P. 144-152.

252. Quiroz J. Total Oxidation of Formaldehyde over MnOx-CeO<sub>2</sub> Catalysts: The Effect of Acid Treatment / J. Quiroz, J.-M. Giraudon, A. Gervasini, C. Dujardin, Lancelot C., M. Trentesaux, J.-F. Lamonier // ACS Catalysis. – 2015. – V. 5. – № 4. - P 2260–2269.

253. Zou Z. Q. Synthesis and characterization of Cu0/Ce<sub>i-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts used for low-temperature CO oxidation / Z. Q. Zou, M. Meng, L. H. Guo, Y. Q. Zha // Journal of Hazardous Materials. - 2009. - V. 163. –  $N_{2}$  2-3. - P. 835-842.

254. Luo J. Y. One-step synthesis of nanostructured Pd-doped mixed oxides M0x-Ce02 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) for efficient CO and C3H8 total oxidation / J. 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. –  $\mathbb{N}$  1-2. - P. 92-103.

255. Yu Y. Pretreatments of Co304 at moderate temperature for CO oxidation at
-80°C / Y. Yu, T. Takei, H. Ohashi, H. He, X. Zhang, M. Haruta // Journal of Catalysis.
- 2009. - V. 267. - № 2. - P. 121-128.

256. Stark D. S. Catalysed recombination of CO and  $0_2$  in sealed C0<sub>2</sub> TEA laser gases at temperatures down to -27 degrees C / D. S. Stark, M. R. Harris // Journal of Physics E: Scientific Instruments. - 1983. - V. 16. – No 6. - P. 492-496.

257. Haruta M. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide / M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima // Journal of Catalysis. - 1989. - V. 115. –  $\mathbb{N}$  2. - P. 301-309.

258. Moroz B. L. Bukhtiyarov Nanodispersed Au/AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for lowtemperature CO oxidation: Results of research activity at the Boreskov Institute of Catalysis / B. L. Moroz, P. A. Pyrjaev, V. I. Zaikovskii, V. I. Bukhtiyarov // Catalysis Today. - 2009. - V. 144. –  $N_{2}$  3-4. - P. 292-305.

259. Гуляев Р. В. Синергетический эффект в катализаторах PdAu/CeO<sub>2</sub> реакции низкотемпературного окисления СО / Р. В. Гуляев, Л. С. Кибис, О. А. Стонкус, А. В. Задесенец, П. Е. Плюснин, Ю. В. Шубин, С. В. Коренев, А. С. Иванова, Е. М. Славинская, В. И. Зайковский, И. Г. Данилова, А. И. Боронин, В. А. Собянин // Журнал структурной химии. - 2011. - Т. 52. – № 7. – С. 126-140.

260. Zhang R.-R. Influence of pretreatment atmospheres on the activity of Au/CeO<sub>2</sub> 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.

261. Смирнов М.Ю. Влияние состава реакционной газовой среды на термическую стабильность высокодисперсных частиц золота на оксидном

носителе (система Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / М. Ю. Смирнов, Е. И. Вовк, А. В. Калинкин, В. И Бухтияров // Кинетика и катализ. - 2016. - Т.57. - № 6. - С. 839-849.

262. Soares J. M. The Role of Impurities on the Low Temperature CO Oxidation on Au/TiO<sub>2</sub> / J. M. Soares, M. Hall, M. Cristofolini, M. Bowker // Catalysis Letters. – 2006. – V. 109. – №1-2. – P. 103–108.

263. Qian K. Influences of CeO<sub>2</sub> microstructures on the structure and activity of Au/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts in CO oxidation / K. Qian, S. Lv, X. Xiao, H. Sun, J. Lu, M. Luo, W. Huang // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2009. – V. 306. – № 1-2. – P. 40–47.

264. Соболев В. И. Газофазное окисление спиртов молекулярным кислородом на катализаторе Au/TiO<sub>2</sub>. Роль активных форм кислорода / В. И. Соболев, К. Ю. Колтунов // Кинетика и катализ. - 2015. - Т. 56. – № 3. - С. 342-345.

265. Delannoy L. Reducibility of supported gold (III) precursors: influence of the metal oxide support and consequences for CO oxidation activity / L. Delannoy, N. Weiher, N. Tsapatsaris, A. M. Beesley, L. Nchari, S. L Schroeder, C. M. Louis // Topics in Catalysis.  $-2007. - V. 44. - N_{0}1-2. - P. 263-273.$ 

266. Liotta L. F. Supported gold catalysts for CO oxidation and preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> stream: Support effect. / L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia // Catalysis Today. - 2010. – V.158. – № 1-2. – P. 56–62.

267. Симаков А.В. Влияние носителя (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CeO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrCeO<sub>2</sub>) на природу образований золота в нанесенных катализаторах / А. В. Симаков, В. В. Кривенцов, И. Л. Симакова, Е. В. Смоленцева, Ф. Кастийон, М. Эстрада, Э. Варгас, Е. П. Якимчук, Д. П. Иванов, Д. Г. Аксенов, Д. В. Андреев, Б. Н. Новгородов, Д. И. Кочубей, С. Фуэнтес, Е. А. Максимовский, С. Ф. Нечепуренко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2010. - № 8. - С. 13-19.

268. Widmann D. Activation of a Au/CeO2 catalyst for the CO oxidation reaction by surface oxygen removal/oxygen vacancy formation / D. Widmann, R. Leppelt, R. Behm // Journal of Catalysis. - 2007. – V. 251. –  $N_{2}$  2. - P. 437–442. 269. Wang L.-C. Gold nanoparticles supported on manganese oxides for lowtemperature CO oxidation / L.-C. Wang, Q. Liu, X.-S. Huang, Y.-M. Liu, Y. Cao, K.-N. Fan // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – V. 88. – № 1-2. – P. 204–212.

270. Vindigni F. Gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction: Effect of ZrO<sub>2</sub> addition to CeO<sub>2</sub> support / F. Vindigni, M. Manzoli, T. Tabakova, V. Idakiev, F. Boccuzzi, A. Chiorino // Applied Catalysis B: Environmental. - 2012. – V.125. – P. 507–515.

271. Li Q. Ultra-low-gold loading Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for ambient temperature CO oxidation: Effect of preparation conditions on surface composition and activity / Q. Li, Zhang, Y. Chen, G. Fan J., Lan H., Yang Y. // Journal of Catalysis. – 2010. – V. 273. –  $N_{2}$  2. – P. 167–176.

272. Avgouropoulos G. Catalytic performance and characterization of Au/dopedceria catalysts for the preferential CO oxidation reaction / G. Avgouropoulos, M. Manzoli, F. Boccuzzi, T. Tabakova, J. Papavasiliou, T. Ioannides, V. Idakie // Journal of Catalysis. – 2008. – V. 256. –  $\mathbb{N}$  2. – P. 237–247.

273. López J. M. Au deposited on CeO<sub>2</sub> prepared by a nanocasting route: A high activity catalyst for CO oxidation / J. M. López, R. Arenal, B. Puértolas, Á. Mayoral, S. H. Taylor, B. Solsona, T. García // Journal of Catalysis. – 2014. – V. 317. – P. 167–175.

274. Tana. Influence of Au particle size on Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation / Tana, F.Wang, H. Li, W. Shen // Catalysis Today. - 2011. - V. 175. - №1. - P. 541-545.

275. Venezia A. M. Relationship between Structure and CO Oxidation Activity of Ceria-Supported Gold Catalysts / A. M. Venezia, G. Pantaleo, A. Longo, G. Di Carlo, M. P. Casaletto, F. L. Liotta, G. Deganello // The Journal of Physical Chemistry B. - 2005.
- V. 109. - № 7. - P. 2821–2827.

276. Centeno M. Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts: Structure and CO Oxidation Activity / M.
Centeno, R. T. Ramírez, S. Ivanova, O. Laguna, J. Odriozola // Catalysts. – 2016. – V.
6. – №10. –P. 158.

277. Lai S. Effects of the structure of ceria on the activity of gold/ceria catalysts for the oxidation of carbon monoxide and benzene / S. Lai, Y. Qiu, S. Wang // Journal of Catalysis. -2006. - V. 237. - N = 2. - P. 303 - 313.

278. Kantcheva M. In situ FT-IR investigation of the reduction of NO with CO over Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the presence and absence of  $H_2$  / M. Kantcheva, O. Samarskaya, L. Ilieva, G. Pantaleo G., A. M. Venezia, D. Andreeva // Applied Catalysis B: Environmental. - 2009. – V. 88. – Nº1-2. – P. 113–126.

279. Fu Q. Gold–ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction / Q.
Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos // Chemical Engineering
Journal. - 2003. – V. 93. – №1. – P. 41–53.

280. Fu Q. Activity and stability of low-content gold–cerium oxide catalysts for the water–gas shift reaction / Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos // Applied Catalysis B: Environmental. – 2005. – V. 56. –  $N_{2}$  1-2. – P. 57–68.

281. Li H.-F. High surface area Au/CeO2 catalysts for low temperature formaldehyde oxidation / H.-F. Li, N. Zhang, P. Chen, M.-F. Luo, J.-Q. Lu // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. –V. 110. – P. 279–285.

282. Sudarsanam P. Nano-Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation: Influence of dopants (Fe, La and Zr) on the physicochemical properties and catalytic activity / P. Sudarsanam, B. Mallesham, P. S. Reddy, D. Großmann, W. Grünert, B. M Reddy // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – V. 144. – P. 900–908.

283. Dobrosz-Gómez I. The Role of Au-Support Interactions in Creation of Catalytic Performance of Au/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> in CO Oxidation / I. Dobrosz-Gómez, M. A. Gómez García, J. M. Rynkowski // Polish Journal of Environmental Studies. - 2009. - V. 18. -  $N_{2}$  4. – P. 587-591.

284. Pojanavaraphan C. Effect of catalyst preparation on Au/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> and Au–Cu/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> for steam reforming of methanol / C. Pojanavaraphan, A. Luengnaruemitchai, E. Gulari // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V.  $38. - N_{2} 3. - P. 1348-1362.$ 

285. Fonseca A. A. Ceria-zirconia supported Au as highly active low temperature Water-gas shift catalysts / A. A. Fonseca, J. M. Fisher, D. Ozkaya, M. D. Shannon, D. Thompsett // Topics in Catalysis. – 2007. – V. 44. – № 1-2. – P. 223–235.

286. Tu Y.-B. Ultrasonic-assisted synthesis of highly active catalyst Au/MnO<sub>x</sub>– CeO<sub>2</sub> used for the preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich stream / Y.-B. Tu, J.-Y. Luo,

M. Meng, G. Wang, J.-J. He // International Journal of Hydrogen Energy. - 2009. –V. 34. –  $N_{2}$  9. – P. 3743–3754.

287. Кипнис М. А. Особенности селективного окисления СО на нанесенных Аи-катализаторах / М. А. Кипнис, Э. А. Волнина, А. А. Ежов, В. К. Иванов // Кинетика и катализ. - 2013. - Т.54. – № 3. - С. 373-383.

288. Bond G.C. Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide / G. C. Bond, D.
T. Thompson // Gold Bulletin. – 2000. – V. 33. – № 2. – P. 41-50.

289. Camellone M. F. Reaction mechanisms for the CO oxidation on Au/CeO<sub>2</sub> catalysts: Activity of substitutional Au<sup>3+</sup>/Au<sup>+</sup> cations and deactivation of supported Au<sup>+</sup> adatoms / M F. Camellone, S. Fabris // Journal of the American Chemical Society. - 2009. - V. 131. –  $N_{2}$  30. - P. 10473-10483.

290. Jin L. Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared via y-ray irradiation and their catalytic activities in CO oxidation / L. Jin, K. Qian, Z. Jiang, W. Huang // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2007. - V. 274. –  $N_{2}$  1-2. - P. 95-100.

291. Chang S. Shape-dependent interplay between oxygen vacancies and Ag– CeO2 interaction in Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts and their influence on the catalytic activity / S. Chang, M. Li, Q. Hua, L. Zhang, Y. Ma, B. Ye, W. Huang // Journal of Catalysis. - 2012. – V. 293. – P. 195–204.

292. Skaf M. Physicochemical characterization and catalytic performance of 10% Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by impregnation and deposition–precipitation / M. Skaf, S. Aouad, S .Hany, R. Cousin, E. Abi-Aad, A. Aboukaïs // Journal of Catalysis. - 2014. – V. 320. – P. 137–146.

293. Грабченко М. В. Влияние взаимодействия металл-носитель в катализаторах Ag/CeO<sub>2</sub> на их активность в реакции окисления этанола / М. В. Грабченко, Г. В. Мамонтов, В. И. Зайковский, О. В. Водянкина // Кинетика и катализ. - 2017. - Т. 58. – № 5. - С.654-661.

294. Shimizu K. Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silverloaded ceria catalyst / K. Shimizu, H. Kawachi, A. Satsuma // Applied Catalysis B: Environmental. - 2010. – V. 96. –  $N_{2}$  1-2. – P. 169–175. 295. Aneggi E. Soot combustion over silver-supported catalysts / E. Aneggi, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – V. 91. – № 1-2. – P. 489–498.

296. Fu Q. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces / Q.
Fu, T. Wagner // Surface Science Reports. - 2007. - V. 62. - № 11. - P. 431–498.

297. Кибис Л.С. Исследование методом фотоэлектронной спектроскопии металлических и окисленных наночастиц серебра и палладия : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 / Кибис Лидия Сергеевна ; Ин-т катализа СО РАН. – Новосибирск, 2011. – 23 с.

298. Hiley C. I. Incorporation of square-planar  $Pd^{2+}$  in fluorite  $CeO_2$ : hydrothermal preparation, local structure, redox properties and stability / C. I. Hiley, J. M. Fisher, D. Thompsett, R. J. Kashtiban, J. Sloan, R. I. Walton // Journal of Materials Chemistry A. - 2015. – V. 3. – Nº 24. – P. 13072–13079.

299. Arnby K. Influence of ammonia on-CO and methanol' oxidation over Pt/y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts modified by Mg / K. Arnby, A. Torncrona, M. Skoglundh // Applied Catalysis B: Environmental. - 2004. - V. 49. –  $N_{2}$  1. - P. 51-59.

300. Han B. Kinetic control of CeO2 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.

301. Hosokawa S. Affinity order among noble metals and CeO<sub>2</sub> / S. Hosokawa,
M. Taniguchi, K. Utani, H. Kanai, S. Imamura // Applied Catalysis A: General. - 2005. –
V. 289. – № 10. - P. 115–120.

302. Bera P. Ionic dispersion of Pt ver  $CeO_2$  by the combustion method: Structural Investigation by XRD, TEM, XPS, and EXAFS / P. Bera, K. R. Priolkar, A. Gayen, P. R. Sarode, M. S. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, V. Jayaram, G. N. Subbanna // Chemistry of Materials. - 2003. – V.15. – No 10. - P. 2049–2060.

303. Nagai Y. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceriabased oxide and Pt oxide–support interaction / Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto // Journal of Catalysis. - 2006. – V. 242. – № 1. - P. 103–109. 304. Yang Z. First-principles study of the Pt/CeO<sub>2</sub> (111) interface / Z. Yang, Z.
Lu, G. Luo // Physical Review B. - 2007. - V. 76. - № 7. - P. 075421.

305. Suzuki A. Multi-scale theoretical study of support effect on sintering dynamics of Pt / A. Suzuki; K. Nakamura, R. Sato, K. Okushi, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, II. Takaba, M. Kubo, M. C. Williams, A. Miyamoto // Surface Science. - 2009.
- V. 603. – № 20. – P. 3049-3056.

306. 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.  $-2011. - V. 175. - N_{\rm O} 1. - P. 133-140.$ 

307. Славинская Е. М. Исследование низкотемпературного окисления СО на катализаторах Pd (Pt)/CeO<sub>2</sub>, приготовленных из комплексных солей / Е. М. Славинская, Р. В. Гуляев, О. А. Стонкус, А. В. Задесенец, П. Е. Плюянин, Ю. В. Шубин, С. В. Коренев, А. С. Иванова, В. И. Зайковский, И. Г. Данилова, А.И. Боронин // Кинетика и катализ. - 2011. - Т. 52. – № 2. - С. 291-304.

308. Sharma S. Pt metal-CeO2 interaction: Direct observation of redox coupling between  $Pt^{0}/Pt^{2+}/Pt^{4+}$  and  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  states in  $Ce_{0.98}Pt_{0.02}O_{2-\delta}$  catalyst by a combined electrochemical and x-ray photoelectron spectroscopy study / S. Sharma, M. S. Hegde // The Journal of Chemical Physics – 2009. - V. 130. –  $N_{2}$  11. - P. 114706.

309. Deganello G. Metal–Support Interaction and Redox Behavior of Pt(1 wt %)/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> / G. Deganello, F. Giannici, A. Martorana, G. Pantaleo, A. Prestianni // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. - V. 110. – № 17. - P. 8731–8739.

310. Mikulová J. Characterizations of platinum catalysts supported on Ce, Zr, Pr-oxides and formation of carbonate species in catalytic wet air oxidation of acetic acid / J.
Mikulová, S. Rossignol, J. Barbier, D. Duprez, C.Kappenstein // Catalysis Today. - 2007.
V. 124. – № 3-4. - P.185–190.

311. Le Normand F. Catalysis with palladium deposited on rare earth oxides: Influence of the support on reforming and syngas activity and selectivity / F. Le Normand, J. Barrault, R. Breault, L. Hilaire, A. Kiennemann // Journal of Physical Chemistry. -1991. - V. 95. –  $N_{2}$  1. – P. 257-269. 312. He H. Defective structure, oxygen mobility, oxygen storage capacity, and redox properties of RE-based (RE = Ce, Pr) solid solutions / H. He, H. X. Dai, C. T. Au // Catalysis Today. - 2004. - V. 90. –  $N_{2}$  3-4. – P. 245-254.

313. Salker A. V. Palladium doped manganese dioxide catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation / A. V. Salker, R. K. Kunkalekar // Catalysis Communications. - 2009. - V.  $10. - N_{2} 13. - P. 1776-1780.$ 

314. Luo J. Y. One-step synthesis of nanostructured Pd-doped mixed oxides M0x-Ce02 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) for efficient CO and  $C_3H_8$  total oxidation / J. 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. – No 1-2. - P. 92-103.

315. Slavinskaya E. M. Thermal activation of Pd/CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> catalysts for lowtemperature 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.

316. Xiao L. Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO<sub>2</sub> prepared by deposition–precipitation method / L. Xiao, K. Sun, X. Xu, X. Li // Catalysis Communications. - 2005. - V. 6. –  $N_{2}$  12. - P. 796–808.

317. Priolkar K. R. Formation of  $Ce_{1-x}Pd_xO_2$  - solid solution in combustionsynthesized Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst: XRD, XPS, and EXAFS investigation / K. R. Priolkar, P. Bera, P. R. Sarode, M. S. Hegde, S. Emura, R. N. P. Kumashiro, Lalla // Chemistry of Materials. - 2002. – V. 14. – No 5. - P. 2120–2128.

318. Colussi S. Nanofaceted Pd-O sites in Pd-Ce surface superstructures: enhanced activity in catalytic combustion of methane / S. Colussi, A. Gayen, M. F. Camellone, M. Boaro, J. Llorca, S. Fabris, A. Trovarelli // Angewandte Chemie International Edition. - 2009. – V. 48. –  $N_{2}$  45. - P. 8481 – 8484.

319. Mayernick A. D. Methane oxidation on Pd–Ceria: A DFT study of the mechanism over  $Pd_xCe_{1-x}O_2$ , Pd, and PdO / A. D. Mayernick, M. J. Janik // Journal of Catalysis. – V. 278. – No 1. - P. 16-25.

320. Zhou G.- F. CO catalytic oxidation over Pd/CeO2 with different chemical states of Pd / G.- F. Zhou, J. Ma, S. Bai, L. Wang, Y. Guo // Rare Metals. - 2020. – V. 39. –  $N_{2}$  7. - P. 800-805.

321. Hinokuma S. Metallic Pd nanoparticles formed by Pd-O-Ce interaction: a reason for sintering-induced activation for CO oxidation/ S. Hinokuma, H. Fujii, M. Okamoto, K. Ikeue, M. Machida // Chemistry of Materials. - 2010. – V. 22. - P. 6183–6190.

322. Luo M. Characterization study of  $CeO_2$  supported Pd catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation / M. Luo, Z. Hou, X. Yuan, X. Zheng // Catalysis Letters. - 1998. – V. 50. – No 3-4. - P. 205-209.

323. Matsumura Y. Low-temperature methanol synthesis catalyzed over ultrafine palladium particles supported on cerium oxide / Y. Matsumura, W. Shen, Y. Ichihashi, M. Okumura // Journal of Catalysis. - 2001. - V. 197. - № 2. - P. 267–272.

324. 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.

325. Mayernick A. D. Ab initio thermodynamic evaluation of Pd atom interaction with CeO<sub>2</sub> surfaces / A. D. Mayernick, M. J. Janik // Journal of Chemical Physics. - 2009.
- V. 131. - P. 084701.

326. Luo M. F. Redox behaviour and catalytic properties of Ce<sub>0</sub> sZr<sub>0</sub> 5O2-supported palladium catalysts / M. F. Luo, X. M. Zheng // Applied Catalysis A: General.
- 1999. - V. 189. - № 1. - P. 15-21.

327. Shaoxia Y. Influence of the structure of TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> supports on the activity of Ru catalysts in the catalytic wet air oxidation of acetic acid / Y. Shaoxia, Z. Wanpeng, W. Xingang // Rare Metals.  $-2011. - V. 30. - N_2 5. - P. 488-495.$ 

328. Shimura S. Ceria-supported ruthenium catalysts for the synthesis of indole via dehydrogenative Nheterocyclization / S. Shimura, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, S. Yamazoe, M. Inoue // Catalysis Science & Technology. - 2011. – V.1. - P. 1340–1346.

329. Hosokawa S. State of Ru on  $CeO_2$  and its catalytic activity in the wet oxidation of acetic acid / S. Hosokawa, H. Kanai, K. Utani, Y. Taniguchi, Y. Saito, S. Imamura // Applied Catalysis B: Environmental. - 2003. – V. 45. - P. 181–187.

330. 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.

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

332. Wang Z. Ru/CeO<sub>2</sub> 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.

333. Mudiyanselage K. Reactions of ethanol over CeO<sub>2</sub> and Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts /
K. Mudiyanselage, I. Al-Shankiti, A. Foulis, J. Llorca, H. Idriss // Applied Catalysis B:
Environmental. – 2016. - V.197. – P. 198–205.

334. Liu Z. Thermally Stable RuOx-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.  $-2020. - V. 3. - N_{2} 8. - P. 8403-8413.$ 

335. Лисицын А.С Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных катализаторов / А. С. Лисицын, В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов // Российский химический журнал. - 2006. - Т. L. – № 4. - С. 140-153.

336. White M.G. Uses of polynuclear metal complexes to develop designed dispersions of supported metal oxides // Catalysis Today. - 1993. – V. 18. –  $\mathbb{N}$  1. - P. 73-109.

337. Burton P.D. Synthesis and Activity of Heterogeneous Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/ZnO Catalysts Prepared from Colloidal Palladium Nanoparticles / P. D. Burton, D. Lavenson,

M .Johnson, Michael, D. Gorm, A. Karim, T. Conant, A. Datye, B. Hernandez-Sanchez,
T. Boyle // Topics in Catalysis. - 2008. - V. 49. - № 3-4. - P. 227-232.

338. Wu S.-H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol / S.-H. Wu, D.-H. Chen // Journal of Colloid and Interface Science. - 2003. – V. 259. –  $N_{2}$  2. – P. 282–286.

339. Kim K. H. Synthesis of nickel powders from various aqueous media through chemical reduction method / K. H. Kim, Y. B. Lee, E. Y. Choi, H. C. Park, S. S. Par // Materials Chemistry and Physics. - 2004. – V. 86. – № 2-3. – P. 420–424.

340. Wu M.-L. Preparation of Pd/Pt Bimetallic Nanoparticles in Water/AOT/Isooctane Microemulsions / M.-L. Wu, D.-H. Chen, T.-C. Huang // Journal of Colloid and Interface Science.  $-2001. - V. 243. - N_{\odot} 1. - P. 102-108.$ 

341. Janairo J. I. Green Synthesis of Bimetallic PdAg Nanowires as Catalysts for the Conversion of Toxic Pollutants / J. I.Janairo // International Journal of Philippine Science and Technology. - 2015. - V. 8. –  $N_{2}$  2. - C. 41-43.

342. Furukawa S. Intermetallic Compounds: Promising Inorganic Materials for Well-Structured and Electronically Modified Reaction Environments for Efficient Catalysis / S. Furukawa, T. Komatsu // ACS Catalysis. -  $2017. - V. 7. - N \ge 1. - P.735 - 765.$ 

343. Эллерт О.Г. Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов / О. Г. Эллерт, М. В. Цодиков С. А. Николаев, В. М. Новоторцев // Успехи химии. - 2014. - Т. 83. – № 8. - С. 718-732.

344. Ponec V. Alloy catalysts: the concept / V. Ponec // Applied Catalalysis A: General. – 2001. – V. 222. – № 1-2. – P. 31-45.

345. Wei Z. Bimetallic catalysts for hydrogen generation / Z. Wei, J. Sun, Y. Li,
A. K. Datye, Y. Wang // Chemical Society Reviews. – 2012. – V. 41. – P. 7994-8008.

346. Flytzani-Stephanopoulos M. Supported metal catalysts at the single-atom
limit – A viewpoint / M. Flytzani-Stephanopoulos // Chinese Journal of Catalysis. – 2017.
– V. 38. – P.1432–1442.

347. Jin Y. The Influence of Catalyst Restructuring on the Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene/ Y. Jin, A. K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith, M. Holbrook, J. Maj, J. Blackson // Journal of Catalysis. – 2001. – V. 203. – N 2. – P. 292-306.

348. Sheth P. A. First-Principles Analysis of the Effects of Alloying Pd with Ag for the Catalytic Hydrogenation of Acetylene–Ethylene Mixtures / P. A. Sheth, M. .Neurock, C. M.Smith // Journal of Physical Chemistry B. -  $2005 - V.109 - N \ge 25 - P$ . 12449-12466.

349. Zea H. The influence of Pd–Ag catalyst restructuring on the activation energy for ethylene hydrogenation in ethylene–acetylene mixtures / H. Zea, K. Lester, A. K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith // Applied Catalalysis B : Environmental. – 2005. – V. 282. – № 1-2. – P. 237-245.

350. Глыздова Д. В. Синтез и исследование нанесенных на сибунит Pd-Ga, Pd-Zn и Pd-Ag-катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена / Д. В. Глыздова, Н. С. Смирнова, Н. Н. Леонтьева, Е. Ю. Герасимов, И. П. Просвирин, В. И. Вершинин, Д. А. Шляпин, П. Г. Цырульников // Кинетика и катализ. – 2017. - Т.58. – № 2. - С. 152-158.

351. Wouda P. T. STM study of the (111) and (100) surfaces of PdAg / P. T. Wouda, M. Schmid, B. E. Nieuwenhuys, P. Varga // Surface Science. – 1998. - V. 417. –  $N_{2}$  1-2. – P. 292-300.

352. Ropo M. Segregation at the PdAg(111) surface: Electronic structure calculations / M. Ropo, K. Kokko, L. Vitos, J. Kollar // Physical Review B. -2005. -V. 71.  $-N_{2}$  4. -P. 045411.

353. Lùvvik O. M. Surface segregation in palladium based alloys from densityfunctional calculations / O. M. Lùvvik // Surface Science. – 2005. - V. 583. – № 1. – P. 100-106.

354. Gonzalez S. On the promoting role of ag in selective hydrogenation reactions over Pd-Ag bimetallic catalysts: A Theoretical study/ S. GonzaÂlez, K. M. Neyman, S. Shaikhutdinov, H. -J. Freund, F. Illas // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – № 18. – P. 6852-6856.

355. Shu J. Surface segregation of PdAg membranes upon hydrogen permeation/
J. Shu, B. E. W. Bongondo, B. P. A. Grandjean, A. Adnot, S. Kaliaguine // Surface
Science. – 1993. - V. 291. – № 1-2. – P. 129-138.

356. Pei G. X. Ag alloyed Pd single-atom catalysts for efficient selective hydrogenation of acetylene to ethylene in excess ethylene / G. X. Pei, X.Y. Liu, A. Wang, A. F. Lee, M. A. Isaacs, L. Li, X. Pan, X. Yang, X. Wang, Z. Tai, K. Wilson, T. Zhang // ACS Catalysis. -2015. -V. 5. -N 6. -P. 3717–3725.

357. Бондарчук И. С. Роль PdAg-интерфейса в биметаллических катализаторах Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> в низкотемпературном окислении СО / И. С. Бондарчук, Г. В. Мамонтов // Кинетика и катализ. - 2015. - Т. 56. – № 3. - С. 382-388.

358. 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.  $-2010. - V. 22. - N_{\rm P} 10. - P. 3277-3282$ 

359. Панафидин М.А. Модельные биметаллические катализаторы Pd-Ag/BOПГ: РФЭС и СТМ исследование / М. А. Панафидин, А. В. Бухтияров, И. П .Просвирин, И .А. Четырин, В. И. Бухтиряров // Кинетика и катализ. - 2018. - Т. 59. – № 6. - С. 739-749.

360. Стахеев А.Ю. Адсорбционно-стимулированная сегрегация как метод направленного модифицирования поверхности биметаллического Pd-Agкатализатора / А. Ю. Стахеев, Н. С. Смирнова, П. В. Марков, Г. Н. Баева, Г. О. Брагина, А. В. Рассолов, И. С. Машковский // Кинетика и катализ. - 2018. - Т.59. – № 5. - С. 601-609.

361. Чесноков В.В. Свойства Pd-Ag/C-катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена / В. В. Чесноков, А. С. Чичкань, З. Р. Исмаилов // Кинетика и катализ. - 2017. - Т.58. – № 5. - С. 662-667.

362. Рассолов А. В. Формирование наночастиц Pd–Ag в нанесенных катализаторах на основе гетеробиметаллического комплекса PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub> / А. В. Рассолов, П. В. Марков, Г. О. Брагина, Г. Н. Баева, Д. С. Криворученко, И. С. Машковский, И. А. Якушев, М. Н. Варгафтик, А. Ю. Стахеев // Кинетика и катализ. - 2016. - Т.57. – № 6. - С. 865-873.

363. Kozitsyna N. Yu. Novel heterometallic Palladium-Silver complex / N. Yu. Kozitsyna, S. E. Nefedov, A. P. Klyagina, A. A. Markov, Z. V. Dobrokhotova., Yu. A. Velikodny, D. I. Kochubey, T. S. Zyubina, A. E. Gekhman, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev // Inorganica Chimica Acta. - 2011. - V. 370. –  $N_{2}$  1. - P. 382-387.

364. Gao J. Pd–Ag@CeO 2 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. –  $\mathbb{N}$  3. - P. 1761-1769.

365. Пирогова Г.Н. Физико-химические свойства облученных и радиоактивных катализаторов : дис...д-ра хим. наук : 02.00.04, 02.00.09 / Пирогова Галина Николаевна ; Ин-т физ. химии АН СССР. – Москва, 1983. – 324 с.

366. Прибытков А.С. Активация Pd- и Pt- нанесенных катализаторов облучением ускоренными электронами :дис...канд. хим. наук : 02.00.15 / Прибытков Александр Сергеевич ; науч. рук. А. Ю. Стахеев ; ИОХ им. Н.Д. Зеленского РАН. – Москва, 2007. – 135 с.

367. Shelimov B. N. Selective photoreduction of molybdenum ions supported / B.N. Shelimov, A. N. Pershin, V.B. Kazansky // Journal of Catalysis. – 1980. - V.64. – № 2. - P. 426-436.

368. Coner W. C. Hydrogen activation on zinc oxide / W. C. Coner, R. J. Kokes // Journal of Catalysis. – 1975. - V.36. – № 2. - P. 199-210.

369. Boudart M. Activation hydrogen at 78K on paramagnetic centers of MgCu / M. Boudart, A. Delboille, E.G. Derouane /Journal of the American Chemical Society— 1972. – V. 94. - P. 6622-6632.

370. Kohn H.W. The effect of ionizing radiations on catalytic activity. Hydrogenation and isotopic exchange on inorganic solids / H.W. Kohn, E.H. Taylor // Journal of Catalysis. – 1963. - V. 2. - P. 32-38.

371. Шелимов Б.Н. Нетрадиционные методы активации оксидных катализаторов с нанесенными ионами переходных металлов / Б.Н. Шелимов // Российский химический журнал. – 2000. - V. 44. – № 1. – С. 57-70.

372. Тарасов А.Л. Метатезис олефинов на нанесенных вольфрамовых катализаторах, активированных у-облучением в атмосфере оксида углерода и метана / А. Л. Тарасов, Б. Н. Шелимов, В. Б. Казанский // Кинетика и катализ. – 1998. - Т. 39. – № 1. - С. 93-99.

З73. Воробьев А.А. Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах / А.А.
Воробьев; Том. политех. ин-т им. С. М. Кирова. – Томск: Изд-во Томск. Ун-та, 1968.
– 385 с.

374. Головина Е.А. Основы радиационного материаловедения : учеб.
Пособие / Е. А. Головина, В. Б. Маркин; АлтГТУ – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2008.
– 145 с.

375. Вас Гэри С. Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы / С. Вас Гэри. – Москва : ТЕХНОСФЕРА, 2014. – 992 с. – ISBN 978-5-94836-400-1.

376. Своллоу А. Радиационная химия / А. Своллоу. – Москва: Атомиздат, 1976. – 278 с.

377. Tarasov A.L. Olefin metathesis on supported rhenium catalysts activated by  $\gamma$ -irradiation / A. L. Tarasov, B. N. Shelimov, V. B. Kazansky, J. C. Mol // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1997. - V.115. – No 1. - P.219-228.

378. Сазонов Л. А. Влияние γ-облучения окиси гадолиния на реакцию гомомолекулярного изотопного обмена кислорода/ Л.А. Сазонов, Г.Н. Митрофанова, В.Д. Соколовский, Г.К. Боресков // Доклады Академии наук СССР. – 1968. - Т.178. – №5. - С. 1126-1128.

З79. Сазонов Л.А. Влияние γ-облучения на каталитическую активность окиси лантана в реакции гомомолекулярного изотопного обмена кислорода / Л. А. Сазонов, Г. Н. Митрофанова, В. Д. Соколовский // Химия высоких энергий. – 1968.
- Т. 2. – № 8. - С. 359-362.

380. Яшник С. А. Окислительные катализаторы Pt-Pd/MnOx-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: перспективы применения для контроля за содержанием сажи в отработанных газах дизеля / С. А. Яшник, З. Р. Исмаилов // Кинетика и катализ. - 2019. - Т.60. – № 4. - С.486-498.

381. 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. – С. 108-122

382. Stanmore B.R. The Oxidation of Soot a Review of Experiments, Mechanisms and Modesl / B. R. Stanmore, J. F. Bralhac, P. Gilot // Carbon. – 2001. – V. 39. – P. 2247-2268.

383. Российская Федерация. Постановления. Об утверждении Технического регламента «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ» : Постановление Правительства Российской Федерации № 609 : [принят 12.10.2005 (ред. от 30.07.2014).

384. Regulation (EC) No. 595/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009 on type-approval of motor vehicles and engines with respect to emissions from heavy duty vehicles (Euro VI) and on access to vehicle repair and maintenance information and amending Regulation (EC) No. 715/2007 and Directive 2007/46/EC and repealing Directives 80/1269/EEC, 2005/55/EC and 2005/78/EC;

385. Commission Regulation (EU) 2017/1154 of 7 June 2017 amending Regulation (EU) 2017/1151 supplementing Regulation (EC) No. 715/2007 of the European Parliament and of the Council on type-approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commer-cial vehicles (Euro-5 and Euro-6) and on access to vehicle repair and maintenance information, amending Directive 2007/46/EC of the European Parliament and of the Council, Commission Regulation (EC) No 692/2008 and Commission Regulation (EU) No. 1230/2012 and repealing Regulation (EC) No.692/2008 and Directive 2007/46/EC of the European Parliament and of the Council as regards realdriving emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro-6).

386. 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.

387. 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.

388. Забуга В.Я. Окисление сажи в присутствии оксидного Cu-Co-Fe катализатора / В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, Т. В. Карташова, Е. В. Ищенко, В. К. Яцимирский // Сверхтвердые материалы. - 2009. - № 6. - С. 9-14.

389. Lee C. Three-dimensional arrangements of perovskite-type oxide nano-fiber 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.

390. Prasad D. H. Synthesis of nano-crystalline  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  perovskite oxides by EDTA-citrate complexing process and its catalytic activity for soot oxidation / D. H. Prasad, S.Y. Park, E.- O. Oh, H. Ji, H.- R. Kim, K.- J. Yoon, J.-W. Son, J.-H. Lee //Applied catalysis A: General. - 2012. - V. 447. - P.100-106.

391. Inui T. Catalytic Combustion of Benzene–Soot Captured on Ceramic Foam Matrix / T. Inui, T. Otowa // Applied Catalysis. – 1985. – V. 14. – P. 83–93.

392. Löwe A. Zum Problem der Diesel-rußverbrennung auf einem Katalysator beschichteten Filter–Der Kontakt zwischen Katalysator und Feststoff / A. Löwe; C. Mendoza-Frohn // Chemie Ingenieur Technik. – 1990. – V. 62. - 759–761.

393. Zhou H. Soot formation and oxidation mechanisms in a diesel engine separated swirl combustion system / H. Zhou, X. Li, F. Liu // Fuel. – 2019. – V. 257. – P.115955.

394. Boger T. Oxidation of Soot (Printex® U) in Particulate Filters Operated on Gasoline Engines / T. Boger, D. Rose, P. Nicolin, N. Gunasekaran, T. Glasson // Emission Control Science and Technology. - 2015. – V. 1. –  $N_{2}$  1. – P. 49–63.

395. Neeft J.P.A. Metal Oxides as Catalysts for the Oxidation of Soot / J. P. A. Neeft, M .Makkee, J. A. Moulijn // Chemical Engineering Journal. – 1996. – V. 64. – P. 295–302.

396. Lee K. O. Detailed analysis of kinetic reactions in soot oxidation by simulated diesel exhaust emissions / K. O. Lee, H. Seong, S. M. Choi // Proceedings of the Combustion Institute. -2013 - V. 34 - N 2. - P. 3057 - 3065.

397. Lisi L. The Issue of Soot-Catalyst Contact in Regeneration of Catalytic Diesel Particulate Filters: A Critical Review / L. Lisi; G.Landi; V. Di Sarli // Catalysts. - 2020. – V. 10. – P. 1307.

398. 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.

399. Wagloehner S. Modelling of the kinetics of the catalytic soot oxidation on  $Fe_2O_3$  / S. Wagloehner, S. Kureti // Applied Catalysis B: Environmental. – 2013. - V. 129. – P.501-508.

400. Liu S. Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review / S. Liu, X. Wu, D. Weng, R. Ran // Journal of Rare Earths. -2015. - V. 33. - N = 6. - P. 567-590.

401. Hernández S. Kinetic Study of Diesel Soot Combustion with Perovskite Catalysts / S. Hernández, G. A. Blengini, N. Russo, D.F ino // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2012. – V. 5. – № 22. – P. 7584–7589.

402. .Chigrin P. G. Kinetics of soot oxidation catalyzed by CuMoO4 / P. G. Chigrin, N. V. Lebukhova, A. Yu. Ustinov // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.  $-2014. - V. 113. - N_{2} 1. - P. 1-17.$ 

403. 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.

404. Aneggi E. Potential of Ceria-Zirconia-Based Materials in Carbon Soot Oxidation for Gasoline Particulate Filters / E. Aneggi, A. Trovarelli // Catalysts. - 2020. - V.  $10. - N_{2} 7. - P. 768.$  405. Aneggi E. Soot combustion over silver-supported catalysts / E. Aneggi, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli // Applied Catalysis B: Environmental. - 2009. – V. 91. – № 1-2. - P. 489-498.

406. Бокова М. Н. Влияние озона на кинетику глубокого окисления сажи, катализируемого Си-Се-А1 оксидами / М. Н. Бокова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин, К. Декарн, Э. Аби-Аад, А. Абукаис // Катализ в промышленности. - 2003. - № 6. - С. 36-42.

407. Krishna K. Potential rare earth modified Ce0<sub>2</sub> catalysts for soot oxidation I. Characterisation and catalytic activity with 0<sub>2</sub> / K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J. A. Moulijn // Applied Catalysis B: Environmental. - 2007. - V. 75. – № 3-4. - P. 189-200.

408. Guan B. Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines / B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang // Journal of Environmental Management. - 2015. - V. 154. - P. 225-258.

409. 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.

410. Rangaswamy A. Rare earth metal doped CeO2-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures / A. Rangaswamy, P. Sudarsanam, B. M. Reddy // Journal of Rare Earths.  $-2015. - V. 33. - N_{2}11. - P. 1162-1169.$ 

411. Ауад С. Окисление сажи и летучих органических веществ на рутенийцериевых катализаторах / С. Ауад, Е. Сааб, Е. Аби-Аад, А. Абукаис // Кинетика и катализ. - 2007. - Т.48. – № 6. - С. 893-898.

412. Садливская М. В. Влияние способа получения на структуру катализаторов Ag-CeO2 и их активность в окислении сажи / М. В. Садливская, Н. Н. Михеева, В. И. Зайковский, Г. В. Мамонтов // Кинетика и катализ. - 2019. - Т.60. – № 4. - С. 464-470.

413. Saab E. Carbon black oxidation in the presence of  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$  and Mn oxide catalysts: An EPR study / E. Saab, S. Aouad, E. Abi-Aad, E. Zhilinskaya, A. Aboukai. // Catalysis Today. – 2007. -V.119. – No 1-4. – P. 286–290.

414. Atribak I. Effect of NOx adsorption/desorption over ceria-zirconia catalysts on the catalytic combustion of model soot / I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno López, A. García-García // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – V. 92. – № 1-2. – P. 126–137.

415. Setiabudi A. CeO<sub>2</sub> catalysed soot oxidation/ A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee, J. A. Moulijn // Applied Catalysis B: Environmental.  $-2004. - V. 51. - N_{\odot}$ 1. -P. 9-19.

416. Azambre B. Effects of a Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr  $_{0.32}O_2$  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. – No 3. – P. 363-371.

417. Barry A. A. Science and Technology of catalytic diesel particulate filter / A.
A. Barry, L. V. Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn. // Catalysis Reviews. - 2001. - V. 43.
- № 4. - P. 489–564.

418. Mulla S.S. Reaction of NO and O<sub>2</sub> to NO<sub>2</sub> on Pt: Kinetics and catalyst deactivation / S. S. Mulla, N. Chen, L. Cumaranatunge, G. E. Blau, D. Y. Zemlyanov, W. N. Delgass, W. S. Epling, F. H. Ribeiro // Journal of Catalysis. - 2006. - V. 241. – N 2. - P. 389-399.

419. Fino D. A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: From powder catalysts to structured reactors/ D. Fino, S. Bensaid, M. Piumetti, N. Russo // Applied Catalysis A: General. - 2016. - V. 509. - P. 75-96.

420. Diesel Engine: Combustion, Emissions and Condition Monitoring. – Wilmington : Scitus Academics, 2013. - 303 p. – ISBN 9781681174747.

421. Грунский В.Н. Малообъемные блочные каталитические системы ячеистой структуры с развитой регулируемой внешней поверхностью : дис ... д-ра техн. наук : 05.17.01 / Грунский Владимир Николаевич; РХТУ им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2009. - 329 с.
422. Беспалов А. В. Степень использования поверхности катализатора на керамических носителях различной структуры/ А. В. Беспалов, М. Д. Гаспарян, В. Н. Грунский, С. Е. Золотухин // Стекло и керамика. – 2015. - № 7. - С. 20-25.

423. Гаспарян М. Д. Структурно-механические характеристики полифункциональных высокопористых блочно-ячеистых материалов на основе оксидной керамики / М. Д. Гаспарян, В. Н. Грунский, А. В. Беспалов, М. Г. Давидханова, Н. А. Попова, Н. И. Харитонов // Химическая промышленность сегодня. – 2016. - № 6. - С. 9-15.

424. Беспалов А. В. Усовершенствование технологии керамических высокопористых проницаемых ячеистых материалов / А. В. Беспалов, В. Н. Грунский, Н. А. Макаров, М. А. Вартанян, В. И. Игнатенко, А. П. Федосеев, О. Ю. Сальникова // Стекло и керамика. – 2019. - № 4. - С. 15-21.

425. Грунский В.Н. Блочный высокопористый ячеистый палладиевый катализатор в процессе жидкофазного гидрирования дибензальацетона / В. Н. Грунский, А. В. Беспалов, М. Г. Давидханова, О. В. Румянцева // Химическая промышленность сегодня. – 2016. - № 6. - С. 4-8.

426. Гаспарян М.Д. Локализация летучих радионуклидов на керамических высокопористых блочно-ячеистых материалах обращения с РАО и ОЯТ : автореф. дис.... д-ра техн. наук : 05.17.02 / Гаспарян Микаэл Давидович ; РХТУ им. Д. И. Менделеева. – Москва, 2016. - 32 с.

427. Гаспарян М.Д. Синтез полифункциональных высокопористых блочноячеистых материалов на основе оксидной керамики / М. Д. Гаспарян, В. Н. Грунский, А. В. Беспалов, М. Г. Давидханова, А. Н. Кабанов, Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Харитонов //Огнеупоры и техническая керамика. - 2016. - № 6. - С. 3-8.

428. Гаспарян М. Д. Керамические высокопористые блочно-ячеистые материалы для улавливания водорода в потоке аргона / М. Д. Гаспарян, В. Н. Грунский, А. В. Беспалов, Н. А. Попова, М. Б. Розенкевич, Ю. С. Пак, А. Н. Букин, А. Г. Осипенко // Огнеупоры и техническая керамика. - 2015. - № 4-5. - С. 15-22.

429. Гаспарян М. Д. Улавливание газообразного метилйодида на керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентах в инертной среде / М. Д. Гаспарян, Э. П. Магомедбеков, А. В. Обручников, А. О. Меркушкин, В. Н. Грунский, А. В. Беспалов, Н. А. Попова, Т. А. Ваграмян, Н. С. Григорян, А. Г. Осипенко // Химическая промышленность сегодня. - 2015. - № 4. - С. 34-42.

430. Спешилов И.О. Химическое серебрение керамических диэлектриков на основе оксида алюминия / И. О. Спешилов, М. А. Вартанян, Н. А. Макаров, В. Н. Грунский, А. А. Абрашов, Т. А. Ваграмян // Стекло и керамика. - 2015. - № 12. - С. 19-22.

431. Анциферов В. Н. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов / В. Н. Анциферов, А. М. Макаров, А. А. Остроушко. - Екатеринбург: УрО РАН, 2006. - 227 с.

432. Патент № 2395337 Российская Федерация, МПК В01Ј21/04 (2006/01),
В01Ј23/34 (2006/01), В01Ј37/025 (2006/01). Способ изготовления катализатора : №
2008150270/04 : заявл. 18.12.2008 : опубл. 27.07.2020 / Осторушко А. А., Русских
О. В. ; заявитель УГУ им. А. М. Горького. – 6 с.

433. Остроушко А.А. Каталитические свойства сложнооксидных покрытий на пеноникеле / А. А. Остроушко, О. В. Русских // Журнал прикладной химии. – 2015. - Т.88. – № 10. - С. 1396-1403.

434. Анциферов В. Н. Синтез, свойства и применение катализаторов, на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов / В. Н. Анциферов, А. А. Остроушко, А. М. Макаров. - Екатеринбург: УрО РАН, 2007. - 64 с.

435. Montini T. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials / T. Montini, M. Melchionna, Monai, P. Fornasiero // Chemical Reviews. - 2016. – V. 116. – № 10. – P. 5987–6041.

436. Меньшутина Н. В. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния методом сверхкритической сушки / Н. В. Меньшутина, А. М. Каталевич, И. В. Смирнова // Сверхкритические флюиды. - 2013. - Т. 8. – № 3. - С. 49-55.

437. Филатов Е. Н. Фазовый состав и каталитическая активность оксидных катализаторов, полученных методом глицин-нитратного сжигания в процессе синтеза многостенных углеродных нанотрубок / Е. Н. Филатов, А. И. Михайличенко // Химическая промышленность сегодня. – 2012. - № 6. - С.15-22.

438. Патент № 2312741 Российская Федерация, МПК В22F9/24 (2006/01), Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения: № 2006106833/28 : заявл. 07.03.2006 : опубл. 20.12.2007 / Ревина А.А. – 16 с. : ил.

439. Николаев С.А. Парциальное гидрирование фенилацетилена на золото – и палладийсодержащих катализаторах / С. А. Николаев, И. Н. Кротова // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 6. – С. 442-448.

440. Дробаха Г.С. Формирование суспензионным методом многокомпонентных высокопористых покрытий на основе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на блочных носителях для Pt-Pd-Rh катализаторов очистки газов : автореф. дис....канд. хим. наук : 02.00.01 / Дробаха Григорий Сергеевич ; Ин-т физико-хим. проблем керам. материалов РАН. - Москва, 2007. - 24 с.

441. Зыкин М.А. EXAFS- и XANES-спектроскопия. Методическая разработка для студентов по спектроскопии EXAFS и XANES Курчатовского источника синхротронного излучения / М. А. Зыкин, Я. В. Зубавичус. – Москва: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2011. – 51 с.

442. Велигжанин А. А. In situ ячейка для исследования структуры катализаторов с использованием синхротронного излучения / А. А. Велигжанин, Я. В. Зубавичус, А. А. Чернышов, А. Л. Тригуб, А. С. Хлебников, А. И. Низовский, А. К. Худорожков, И.Э. Бекк, В. И. Бухтияров // Журнал структурной химии. - 2010. - Т. 51. - С. 26–32

443. Ravel B . ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M. Newville // Journal of Synchrotron Radiation. - 2005. - V. 12. - P. 537-541.

444. Ankudinov A. L. Real-space multiple-scattering calculation of XANES / A.
L. Ankudinov // Physical Review B: Concensed Matter and Materials. - 1998. - V. 58. P. 7565-7576.

445. 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.

446. Rojas T.C. Uniform nanoparticles of Pr(III)/Ceria solid solutions prepared
by homogeneous precipitation / T. C. Rojas, M.Ocana // Scripta Materialia. - 2002. - V.
46. - P. 655–660.

447. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов / И. М. Вассерман. – Ленинград : Химия, 1980. - 208 с.

448. Гуральский А. В. Сравнительное исследование структурных и каталитических характеристик оксидных медно-церий-циркониевых катализаторов, приготовленных с использованием аммонийного нитрата церия и нитрата церия/ А. В. Гуральский, Г. Р. Космамбетова, В. И. Гриценко, П. Е. Стрижак, В. П. Колько, Э. М. Мороз, Р. В. Гуляев, А. И. Боронин, Т. С. Иващенко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнологіі. – 2009. - Т. 7. – № 1. - С. 195–204.

449. Garcia X. X-ray photoelectron and Raman spectroscopy of nanostructured ceria in soot oxidation under operando conditions / X. Garcia, L. Soler, A. Casanovas, C. Escudero, J. Llorca // Carbon. – 2021. – V. 178. – P. 164-180.

450. Славинская Е.М. Синтез и физико-химическое исследование Pd-Ceоксидных катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода/ Е. М. Славинская, А. И. Боронин, И. Г. Данилова, Ю. И. Амосов, А. С. Иванова, П. А. Кузнецов, И. А. Полухина, Р. В. Гуляев, А. И. Стадниченко, С. В. Кощеев, В. И. Зайковский, А. С. Носков // Кинетика и катализ. - 2009. - Т. 50. – № 6. - С. 853-857.

451. Марков П.В. Исследование влияния облучения электронным пучком на формирование активных центров катализатора Pt/n-пентасил/ П. В. Марков, А. С. Прибытков, Г. О. Брагина, Н. Н. Толкачев, А. Ю. Стахеев, Л. М. Кустов, В. Н. Голубеева, А. В. Тельнов // Кинетика и катализ. - 2008. - Т. 49. – № 5. - С. 804-808.

452. Эллерт О.Г. Некоторые аспекты формирования и идентификации наноразмерных оксидных компонентов в гетерогенных катализаторах, полученных

различными методами/ О. Г. Эллерт, М. В. Цодиков, В. М. Новоторцев // Успехи химии. - 2010. – Т.79. – № 8. - С. 758-779.

453. Бухтияров В.И.. Металлические наносистемы в катализе / В. И. Бухтияров, М. Г. Слинько // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 2. - С.167-181.

454. Машковский И. С. Высокоселективные катализаторы жидкофазного гидрирования замещенных алкинов на основе биметаллических наночастиц Pd-Cu/И. С. Машковский, П. В. Марков, Г. О. Брагина, О. П. Ткаченко, И. А. Якушев, Н. Ю. Козицына, М. Н. Варгафтик, А. Ю. Стахеев // Известия Академии наук. Серия Химическая. - 2016. - № 2. - С.425-431.

455. Марков П.В. Нанесенные катализаторы жидкофазного гидрирования терминальных и интернальных алкинов на основе Pd-In-наночастиц: 1. Процесс формирования и структура / П. В. Марков, Г. О. Брагина, Г. Н. Баева, О. П. Ткаченко, И. С. Машковский, И. А. Якушев, М. Н. Варгафтик // Кинетика и катализ. - 2011. - Т.57. – № 5. - С.621-628.

456. Рассолов А.В. Формирование наночастиц Pd-Ag в нанесенных катализаторах на основе гетеробиметаллического комплекса PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub> / А. В. Рассолов, П. В. Марков, Г. О. Брагина, Г. Н. Баева, Д. С. Криворученко, И. С. Машковский, И. А. Якушев, М. Н. Варгафтик, А. Ю. Стахеев // Кинетика и катализ. - 2016. - Т. 57. – № 6. - С. 865-873.

457. Егорова С.Р. Дезактивация Pd-Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> хемосорбента при совместной эксплуатации в процессе селективного гидрирования ацетилена / С. Р. Егорова, А. А. Ламберов, Л. Р. Галимзянова, М. В. Назаров, В. М. Шатилов, Х. Х. Гильманов // Катализ в промышленности. - 2009. - № 1. - С.3.

458. Коваленко Н.А. Изучение состояния Pd и Ag в серебряно-палладиевых катализаторах на основе диоксида титана методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО / Н. А. Коваленко, Т. А Сенько., Т. С. Петкевич, Ю. Г. Егиазаров // Журнал прикладной спектроскопии. - 2007. - Т.74. – №.1. - С. 18-20.

459. Tzitzios V. K. Catalytic reduction of N<sub>2</sub>O over Ag-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bemetallic catalysts/ V. K. Tzitzios, V. Georgakilas // Chemosphere. - 2005. - V. 59. - P. 887-891.

460. Xia S. Poisoning effect of sulphate on the selective catalytic reduction of  $NO_x$  by  $C_3H_8$  over Ag-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ S. Xia, J. Wang, H. He // Journal of molecular Catalysis A: Chemical. - 2007. - V. 266. – No 1-2. - P. 166-172.

461. Ivanova A.S. Metal–support interactions in  $Pt/Al_2O_3$  and  $Pd/Al_2O_3$  catalysts for CO oxidation/ A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, V.I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, I.G. Danilova, L.M. Plyasova, I.A. Polukhina, A.I. Boronin // Applied Catalysis B: Environmental. - 2010. – V. 97. – No 1-2. – P. 57–71.

462. Mullins D.R. Electron Spectroscopy of Single Crystal and Polycrystalline Cerium Oxide Surfaces / D. R. Mullins, S. H. Overbury, D. R. Huntley // Surface Science. -1998. – V. 409. – P. 307-319.

463. Venezia A.M. Catalytic CO oxidation over pumice supported Pd–Ag catalysts / A.M. Venezia, L.F. Liotta, G. Deganello, Z. Schay, D. Horváth, L. Guczi // Applied Catalalysis A: General. – 2001. – V. 211. – № 2. – P. 167–174.

464. Singh A.K. Sinergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles/ A.K. Singh, Q. Xu // ChemCatChem. – 2013. – V. 5. – № 3. – P. 652–676.

465. Nikolaev S.A. The effect of H<sub>2</sub> treatment at 423–573 K on the structure and synergistic activity of Pd–Cu alloy catalysts for low-temperature CO oxidation / S.A. Nikolaev, E.V. Golubina, M.I. Shilina // Applied Catalysis B: Environmental. - 2017. – V. 208. –  $N_{2}$  5. – P. 116–127.

466. Jiang H.-L. Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles / H.-L. Jiang, Q. Xu // Journal of Materials Chemistry. - 2011- V. 21 - P.13705–13725.

467. Стрекаловский В.Н. Оксиды с примесной разупорядоченностью. Состав, структура, фазовые превращения / В. Н. Стрекаловский, Ю. М. Полежаев, С. Ф. Пальщев. - Москва: Наука, 1987. - 160 с.

468. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов / В.А. Дзисько. – Новосибирск: Наука СО, 1983. - 264 с.

469. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. - 2е изд. - Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. - 442 с. - ISBN 5-7692-0647-0. 470. Cao L. Correlation between catalytic selectivity and oxygen storage capacity in autothermal reforming of methane over Rh/Ce<sub>0,45</sub>Zr<sub>0,45</sub>Re<sub>0,1</sub> catalysts (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) / L. Cao, C. Ni, Z. Yuan, S. Wang // Catalysis Communications. – 2009. – V. 10. – P. 1192-1195.

471. Сальников В.В. Изучение особенностей транспортных свойств электролитов на основе CeO<sub>2</sub> методами рамановской и импендансной спектроскопии/ В. В. Сальников, Е. Ю. Пикалова // Физика твердого тела. – 2015. - Т.57. – № 10. - С.1895-1903.

472. Bearden J.A. Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels / J. A. Bearden,
A. F. Burr // Reviews of Modern Physics. – 1967. - V. 39. - P. 125–142.

473. Yoshida H. Quantitative Determination of Platinum Oxidation State by
XANES Analysis/ H. Yoshida, S. Nonoyama, Y. Yazawa, T. Hattori // Physica Scripta.
2005. - V. T115. - P. 813–815.

474. Hall M. D. XANES Determination of the Platinum Oxidation State Distribution in Cancer Cells Treated with Platinum (IV) Anticancer Agents / M. D. Hall, G. J. Foran, M. Zhang, P. J. Beale, T. W. Hambley // Journal of the American Chemical Society. - 2003. – V.125. – P. 7524–7525.

475. Малютин А.В. Эффект взаимодействия металл – носитель в катализаторах M/Ce<sub>0,72</sub>Zr<sub>0,18</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> (M = Ru, Pd, Pt) и их активность в реакции окисления СО и CH<sub>4</sub> / A.B. Малютин, А.И. Михайличенко, Я.В. Зубавичус, В.Ю. Мурзин, А.Г. Кошкин, И.В. Соколов // Кинетика и катализ. – 2015. – Т.56. – №1. – С. 97 – 114.

476. Zhang Y. Gold, an alternative to platinum group metals in automobile catalytic converters / Y. Zhang, R. W. Cattrall, I. D. McKelvie, S. D. Kolev// Gold Bulletin. - 2011. - V. 44. - P. 145 - 153.

477. Бухтияров В.И. Металлические наносистемы в катализе/ В.И. Бухтияров, М.Г. Слинько // Успехи в химии. – 2001. - Т.70. – № 2. - С. 167 – 181.

478. Naumkin A.V. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database. Version 4.1 / A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, C. J.Powell. – Gaithersburg:

National Institute of Standards and Technology, 2012. – 458 p. – URL: https://srdata.nist.gov/xps/ (дата обращения 01.07.2021).

479. Andreeva D. Nanosized gold catalysts supported on ceria and ceria-alumina for WGS reaction: Influence of the preparation method// D. Andreeva., I. Ivanov, L. Ilieva, J. W. Sobczak, G. Avdeev, T. Tabakova // Applied Catalysis A: General. - 2007.
- V. 333. – № 2. – P. 153–160.

480. Вишняков А.В. Влияние SO2 на каталитическую активность SnO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> при окислении метана /А.В. Вишняков, К.В. Родина, В.А. Чащин // Кинетика и катализ. - 2013. - Т. 54. – № 3. - С. 384 – 387.

481. Nguyen T. B. Study of the redox behaviour of high surface area CeO2–SnO2 solid solutions / T.B. Nguyen, J.P. Deloume, V. Perrichon // Applied Catalysis A: General.- 2003. – V. 249. – №2. - C.273–284.

482. Халипова О.С. Синтез каталитически активных материалов CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> с применением пленкообразующего раствора/ О.С. Халилова, С.А. Кузнецова, С.И. Галанов, В.В. Козик // Неорганические материалы. -2013. - Т. 49. – № 7. - С. 729-732.

483. Патент № 2395337 Российская Федерация, МПК В01Ј37/03 (2006/01), В01Ј37/08 (2006/01), В01Ј23/10 (2006/01), В01Ј23/14 (2006/01). Способ получения высокодиперсного каталитически активного материала для очистки газовых выбросов от монооксида углерода : № 2019100596: заявл. 14.01.2019 : опубл. 23.05.2019 / Либерман Е. Ю., Конькова Т. В., Малышева Т. Н., Симакина Е. А. ; заявитель РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 6 с.

484. Chen Y.-Z. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts/ Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, C.-W. Huang // Applied Catalysis A: General.  $-2006. - V. 302. - N_{2} 2. - P. 168-176.$ 

## приложение

«УТВЕРЖДАЮ» Генеральный директор ООО «Глобал СО» Глобал С Glob Хорешко М.Ю. nfields 2021 r.

## АКТ

## о проведении лабораторных испытаний разработанного в РХТУ имени Д.И. Менделеева керамического высокопористого блочно-ячеистого церийсодержащего катализатора в процессе окисления моноксида углерода

<u>Предмет испытаний</u>: образцы керамического высокопористого блочноячеистого катализатора с нанесенным палладий-цериевым покрытием, предоставленных разработчиком – доцентом кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, к.х.н. Либерман Еленой Юрьевной, зав. каф. ОХТ, проф., д.т.н. Грунским Владимиром Николаевичем, проф. каф. ОХТ, д.т.н. Ванчуриным В.И. в процессе очистки газовой смеси от монооксида углерода.

Характеристика предоставленных образцов катализатора Pd/CeO<sub>2</sub>/BHЯM Для испытаний предоставлены 3 образца каталитических блоков диаметром 30 мм и высотой 45 мм.

Каталитическое покрытие, содержащее диоксид церия, нанесено методом раствора нитрата церия (III), на керамический пропитки ИЗ высокопористый блочно-ячеистый носитель с активной подложкой из у-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> общей пористостью 88 %; размерами транспортных пор 1,0-1,3 мм; средней плотностью 0,35 г/см<sup>3</sup>; внешней объемной поверхностью 1800 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Содержание нанесенного покрытия CeO<sub>2</sub> составляет 3,5 мас. %. Нанесение активного компонента - палладия в количестве 0,5 мас. % в пересчете на металл проводили из раствора ацетилацетоната палладия (II) в этиловом спирте с последующим удалением растворителя и прокаливанием при температуре 250°С в течение 2 часов.

Условия проведения испытаний

Испытания проводили на каталитическом стенде при следующих параметрах процесса:

- расход газовой смеси 20 000 ч<sup>-1</sup>,

- начальная концентрация СО в воздухе 10 мг/м<sup>3</sup>,

- температурный интервал 50-250 °С.

Каталитическую активность оценивали по степени превращения моноксида углерода в углекислый газ.

Конечная концентрация СО определялась на газоанализаторе «Каскад-Н 62.2».

Результаты испытаний

Каталитическая активность одного блока катализатора в условиях проведения эксперимента характеризуется при температуре 145 °C величиной степени превращения 97 %. Для каталитического слоя из трех блоков высотой 135 мм степень превращения составляет более 99 %.

Заключение

Каталитическая активность керамического высокопористого блочноячеистого катализатора с палладий-цериевым покрытием Pd/CeO<sub>2</sub>/BПЯМ в реакции окисления моноксида углерода превышает активность катализатора PK-505 производства Редкинского катализаторного завода (0,5 мас.% Pd/х-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), для которого степень конверсии 98 % достигается при температуре 200°С.

Предложенный катализатор может быть рекомендован для дальнейшей разработки с целью масштабирования и адаптации к условиям проведения промышленных процессов очистки газов от моноксида углерода и других летучих органических соединений (ЛОС).

Заместитель Генерального директора -Научный руководитель ООО "Глобал СО", д.т.н., профессор

Начальник НИО-2 ООО "Глобал СО", к.х.н.

.В. Десятов А.Ю.Крюков