### 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

## ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный консультант доктор технических наук, профессор Грунский Владимир Николаевич, заведующий кафедрой общей химической технологии ФГБОУ ВО «Российский химикотехнологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

директор ФГБУН Институт общей и неорганической
химии им Н.С. Курнакова Российской академии наук
профессор кафедры «Технология неорганических
веществ» ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита диссертации состоится «27» января 2022 г. в 12.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.05.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9 ауд. 443, конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\_announcements/

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.05.01 Кандидат технических наук Стоянова А.Д.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Нанодисперсный диоксид церия и материалы на его основе широко применяется в самых разнообразных сферах человеческой деятельности: микро- и наноэлектроника, оптические, защитные противокоррозионные покрытия, твердооксидные топливные элементы, биомедицинские препараты, сенсорные устройства, керамика, полирующие Наибольший смеси. абразивы И т.л. интерес представляет использование церийсодержащих композиций в качестве катализаторов и их носителей для различных процессов: окисление CO, углеводородов и летучих органических веществ (VOC), PROXпроцесс, получение синтез-газа, дегидрогенизация спиртов, синтез Фишера-Тропша, дожиг сажи, окислительная деструкция органических соединений, каталитическая нейтрализация автомобильных выбросов, что обусловлено их уникальными физикохимическим свойствами: легкий редокс-переход Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>, кислородонакопительная способность/емкость (OSC) и термохимическая устойчивость.

Актуальным является синтез многокомпонентных каталитически активных церийсодержащих композиций с флюоритоподобной структурой, в состав которых входят d- и f-элементы. При формировании 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 Се<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 церийсодержащих активность многокомпонентных 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 наноструктур, возникающих в результате проявления эффекта 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 функциональных наноматериалов и 19. Технологии 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 комплекса России на 2007-2012 годы» (гос. контракт № 16.515.11.5044 «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, а 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.

Цель работы – разработка физико-химических основ синтеза высокоэффективных церийсодержащих систем с заданными функциональными свойствами для процессов каталитической очистки промышленных и автомобильных выбросов от CO, CH<sub>4</sub>, CO+NO и дожига 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 Mкатиону (допанту). Выбор допанта на основании проведенных исследований кристаллографических, дисперсных, текстурных характеристик и каталитической активности синтезированных материалов в реакции окисления CO.
- 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>2-8</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<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>. Импрегнирование золота проводилось методом «нанесения осаждением» из раствора HAuCl<sub>4</sub> (метод DP), а также из дисперсии наночастиц золота, полученных методом радиационно-химического восстановления в обратно-мицеллярном растворе. Для

создания высокопористых ячеистых материалов с каталитически активным покрытием на основе церийсодержащих композиций использовали малообъемные сетчато-ячеистые структуры, полученные методом дублирования полиуретановой матрицы.

#### Методы исследования.

Для решения поставленных задач были использованы современные методы физико-химического анализа: энергодисперсионный анализ (ЭДА), рентгенофазовый анализ (РФА), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ), низкотемпературная адсорбция азота, спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС), термический анализ (ТГ/ДСК), протяженная тонкая структура в спектрах 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<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub> 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 γ-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 М/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, который является следствием электронного и

химического взаимодействия металла, полученного восстановлением прекурсоров – ацетилацетонатов Pt, Pd, Ru, импрегнированных на носитель, и поверхности Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>.

6. Определена область формирования флюоритоподобных твердых растворов Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> в бикомпонентной системе MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, синтезированной методом соосаждения пероксосоединений церия и марганца. Показано, что допирование ионами Zr<sup>4+</sup> композиции MnO<sub>x</sub>-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 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, 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>2-8</sub>, предшественником активного компонента которого является наночастиц Au, полученных методом радиационно-химического дисперсия 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 РФ № 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 Pd-Ag поверхности частиц наносплава на  $CeO_2$ , предшественником которых является гетероядерный карбоксилатный комплекс  $PdAg_2(OAc)_4(HOAc)_4$ . Влияние термолиза на процесс формирования среды 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>2-8</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 среды» (Чебоксары, 2020), «Физико-химия наноструктурированных катализаторов» (Звенигород, 2016), «Современная химическая физика» (Туапсе, 2016, 2017), «ХХ 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 цели и задач исследования, анализе, систематизации 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.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 31 научная работа, в том числе 18 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 8 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получено 2 патента РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов, списка литературы и приложения. Общий объем работы 370 страниц, включая 153 рисунка, 26 таблиц, библиографию из 484 наименований и приложения.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности диссертационной работы, сформулирована цель и задачи, приведены научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и апробация работы.

В первой главе представлен подробный анализ оригинальной и патентной литературы. Рассмотрены физико-химические свойства нанодисперсного диоксида церия и церийсодержащих твердых растворов на основе кристаллической решетки диоксида церия, проведен анализ методов синтеза рассматриваемых материалов, на основании которого обоснован выбор метода получения каталитических систем. Рассмотрены особенности кристаллической структуры, дисперсные, текстурные характеристики и каталитические свойства CeO<sub>2</sub>,  $M_x Zr_y Ce_{1-x-y}O_2$ , где M - La, Y, Ti и др.,  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub>,  $SnO_2$ -CeO<sub>2</sub> в очистки газовых смесей от CO, CH<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> и сажи. Приведены результаты исследований возможности применения церийсодержащих систем в качестве носителей

для наночастиц Pt, Pd, Ru, Ag и Au. Глава завершается выводами, которые обосновывают актуальность и цель диссертационной работы.

Во второй главе приведены методики синтеза диоксида церия, нанодисперсных многокомпонентных флюоритоподобных 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, Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, нанокомпозитов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, нанесения Pt, Pd, Ru, Au и биметаллических частиц Pd-Ag. Описаны методы проведения физикохимических исследований синтезированных материалов.

В третьей главе рассмотрено влияние химической предыстории диоксида церия на каталитические свойства церийсодержащих композиций в реакции окисления СО.

Синтез нанодисперсного диоксида церия путем термолиза предварительно осажденных малорастворимых соединений позволяет контролировать морфологию, дисперсные и текстурные характеристики получаемого продукта. Химическая природа осадителя является одним из способов управления структурой синтезированного материала, в связи с этим возникает необходимость проведения исследования его влияния на свойства CeO<sub>2</sub>, в частности на каталитическую активность.

Образцы CeO<sub>2</sub>, синтезированные с помощью осадителей: NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>4</sub>OH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – обладают различной морфологией (Табл. 1).

	Manhananya	c		D	Температура	окисления
Осадитель	морфология	Зуд, м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	<b>D</b> пор,	CO, T	°, °C
	частиц	M /1		нм	T <sub>50%</sub>	T90%
NH4OH	Сферическая	56	0,085	3,8	178	360
$\mathrm{NH_4OH}^*$	Сферическая	65	0,153	3,6	162	310
NH4OH**	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 1 – Морфологические, текстурные характеристики и каталитическая активность диоксида церия (температура прокаливания 500°С)

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

Условия эксперимента: состав модельной 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>

Химическая предыстория CeO<sub>2</sub> оказывает влияние на его активность в реакции окисления CO. Низкая активность материала, полученного гидроксидным методом, связана с образованием малодефектной структуры, формирующейся вследствие агломерации частиц в процессе синтеза. Проведение осаждения в водно-изопропанольной среде позволяет снизить агломерацию частиц и повысить

каталитическую активность. При этом температура конверсии  $T_{90\%}$  составляет 310°C, что на 53°C ниже, чем для CeO<sub>2</sub>, полученного гидроксидным методом. Несмотря на развитую пористую структуру, образец, сушка которого проводилась в сверхкритических условиях в атмосфере CO<sub>2</sub>, проявляет относительно низкую каталитическую активность, что, вероятно, связано с блокировкой активных центров, возникающих в результате образования прочных карбонатных структур. Материал, синтезированный карбонатным методом, демонстрирует высокую каталитическую активность, что обусловлено развитой пористой структурой.

Влияние химической предыстории носителя прослеживается и для каталитических композиций состава 1% Pd/CeO<sub>2</sub>. Установлено, что конверсия CO протекает наиболее эффективно на катализаторах, синтез носителя которого проводился гидроксидным методом в водно-изопропанольной среде (T<sub>50%</sub> - 56°C, T<sub>90%</sub> - 84°C). Исходя из этого, данная композиция была выбрана в качестве модельного объекта для проведения дальнейших исследований.

Согласно результатам ПЭМ частицы CeO<sub>2</sub>, средний размер которых составляет 9±1 нм, агломерированы в структуры мозаичного типа (Рис. 1). На поверхности носителя не



Рисунок 1 – ПЭМ -снимок диоксида церия

удалось идентифицировать частицы Pd, что обусловлено образованием поверхностных наноструктур. Результаты изучения приповерхност-РФЭС катализатора методом ного слоя подтверждают вышесказанное. Спектр высокого разрешения Pd 3d представлен дублетом линий 3d<sub>5/2</sub> и 3d<sub>3/2</sub>: ~ 337,5 и ~ 342,8 эВ, характерным для поверхностной наноструктуры - твердого раствора  $Pd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ .

Для повышения дефектности поверхностной наноструктуры образцы 0,5% Pd/CeO<sub>2</sub> подвергали воздействию ү-излучения при использовании УЭЛВ-10-10-Т1 ИФХЭ ускорителя ИМ. A.H. Фрумкина РАН (источник <sup>60</sup>Со), в результате воздействия которого наблюдается увеличение каталитической активности (Табл. 2).

Исследование электронного профиля приповерхностного слоя катализаторов, проведенное методом РФЭС, показало, что зарядовое состояние Се и Pd остается неизменным несмотря на воздействие потока ускоренных электронов. Влияние облучения можно проследить по спектрам высокого разрешения O 1s.

Доза облучения,		Разложе сп	ение на к ектра О	омпонен 1 <i>s</i> , эВ	ІТЫ	Темпе окислен Т,	ратура ия СО*, °С	Энергия активации,
D, кГр	O <sup>2-</sup> , %	O <sub>v</sub> , %	02^-,%	0 <sub>2</sub> <sup>-</sup> , %	H <sub>2</sub> O, %	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>	Еа,кДж/моль
-	67	9	17	5	2	75	112	83
15	55	20	26	6	3	60	87	59
30	59	14	16	7	4	68	98	62

Таблица 2 – Результаты деконволюции рентгеновских фотоэлектронных спектров O1s и каталитические свойства образцов 0,5 мас.% Pd/CeO<sub>2</sub>

\* - состав модельной 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>

Проведенная деконволюция спектров О *1s* позволила выделить следующие компоненты: решеточный кислород  $O^{2-}$  ( $E_{cB} \sim 529$  эВ), слабосвязанные формы поверхностного кислорода: кислород, связанный с анионными вакансиями,  $O_v$  ( $E_{cB} \sim 530,4$  эВ), активированные формы кислорода, образующиеся в результате взаимодействия анионных вакансий с молекулярным кислородом,  $O_2^{2-}$  ( $E_{cB} \sim 531,4$  эВ),  $O_2^{-}$  ( $E_{cB} \sim 532,9$  эВ) и адсорбированная вода ( $E_{cB} \sim 534,5$  эВ) (Табл. 2).

Максимальное содержание слабосвязанной формы кислорода O<sub>v</sub> характерно для образца, поглощенная доза облучения которого составляет 15 кГр. Увеличение активности катализатора под воздействием излучения обусловлено разрывом связи -Ce-O- с образованием анионных вакансий и повышением содержания слабосвязанных форм. Незначительное снижение концентрации O<sub>v</sub> для образца 3, вероятно, обусловлено так называемой «ассоциацией дефектов» при увеличении дозы. Отмечено наличие корреляции между содержанием O<sub>v</sub> и каталитической активностью:  $T_{50\%}$  конверсии CO имеет минимальное значение для образца 2, в котором содержание O<sub>v</sub> максимально. Наблюдаемая активация процесса окисления CO в результате воздействия потока ускоренных электронов происходит в результате интенсификации обмена решеточного кислорода и его слабосвязанных форм по механизму спилловера, что приводит к повышению каталитической активности до значений характерных для 1% Pd/CeO<sub>2</sub> ( $T_{50\%}$  - 56°C,  $T_{50\%}$  - 84°C).

Исследовано влияние восстановительной обработки на каталитические свойства Pd/CeO<sub>2</sub> (восстановление в потоке смеси Ar + 10 об.% H<sub>2</sub> при температуре 350°C). Наблюдается снижение каталитической активности в реакции окисления CO: T<sub>50%</sub> - 127°C, T<sub>90%</sub> - 170°C, что обусловлено разрушением поверхностных наноструктур Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> и образованием менее активных форм палладийсодержащих фаз.

Одним из способов увеличения каталитической активности является использование в качестве активного компонента биметаллических наночастиц.

Примером таких композиций являются нанесенные наночастицы сплава Pd-Ag, для получения которых использовали гетероядерный карбоксилатный комплекс PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>. Прекурсор импрегнировали на поверхность CeO<sub>2</sub>, затем проводили термическую обработку в газовых средах различной химической природы: инертной (N<sub>2</sub> (осч)), восстановительной (Ar + 10% H<sub>2</sub>) и окислительной (воздух). На ПЭМ-снимках полученных образцов обнаружены наночастицы сплава, параметр кристаллической решетки которого составляет 3,98 Å (рис. 2). Данная величина является промежуточной между параметрами решетки Pd (3,89 Å) и Ag (4,08 Å), что позволяет констатировать формирование наночастиц сплава Pd-Ag, соотношение компонентов которого составляет  $\sim 1:1$ .



Рисунок 2 – ПЭМ-снимки катализаторов PdAg/CeO<sub>2</sub>, полученных путем термолиза в газовых средах различной химической природы: а) –восстановительная, б) –инертная; в) -окислительная

Химическая природа среды термолиза оказывает влияние на дисперсность формирующихся биметаллических частиц Pd-Ag. В восстановительной среде происходит образование наночастиц сплава Pd-Ag размером 12±1 нм, в инертной – 9±1 нм. В окислительной среде наблюдается образование наиболее мелких частиц 7±1 нм (Рис. 2).

Исследование приповерхностного слоя катализаторов показало различие поверхностных структур, образующихся В процессе термолиза нанесенного PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>. Анализ спектров РФЭС высокого разрешения Се 3d исследованных катализаторов показал, что зарядовое состояние церия практически соответствует +4 и является неизменным для исследованных образцов и не зависит от природы газовой среды термолиза. Зарядовое состояние серебра составляет Ag<sup>0</sup> и также остается постоянным. В то время как состояние палладия сильно зависит от природы среды

термолиза (Табл. 3). Для катализаторов Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) содержание биметаллических наночастиц Pd-Ag ( $E_{cB} \sim 334,8$  эВ) максимально и составляет 58%. Также наблюдается присутствие кластеров Pd<sup>0</sup> ( $E_{cB} \sim 335,0$  эВ) и поверхностного твердого раствора Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>. Материал Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) 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 снижение содержания сплава Pd-Ag до 23% характерно для образца Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>). В данном случае не наблюдается образования кластеров Pd<sup>0</sup>, но при этом отмечено появление PdO в количестве 49%. Таким образом, содержание сплава изменяется в ряду: Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) > Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>)

Наибольшую активность в реакции окисления СО проявляет катализатор Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) (Табл. 3). Образец Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) по величине активности лишь немного уступает Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>). Наименьшую активность проявляет Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>). Причиной проявления различной активности является состав наноструктур на поверхности диоксида церия. Термолиз в окислительной среде сопровождается разрушением сплава PdAg с образованием Ag<sup>0</sup> и PdO. При этом значительная часть наночастиц сплава PdAg покрыта пленкой CeO<sub>2</sub>, которая препятствует их дальнейшему разрушению вследствие диффузии кислорода из атмосферы к поверхности части сплава. Энергия активации реакции окисления СО на данных композициях составляет 36-43 кДж/моль (Табл. 3). Таким образом, для получения активной каталитической композиции целесообразно проводить разложение нанесенного гетероядерного предшественника в восстановительной среде, т.к. при этом наряду с биметаллической активностицами образуются кластеры Pd<sup>0</sup>, обладающие высокой каталитической активности и внизкотемпературной области.

Среда	Pa	зложени спен	е на комі ктра Pd <i>3</i>	поненты d	Темпе окислен Т,	ратура ия СО*, °С	Энергия активации, Е <sub>а</sub> ,
термолиза	Pd-Ag	$Pd^0$	PdO	Pd <sub>x</sub> Ce <sub>1-x</sub> O <sub>2-δ</sub>	T50%,	Т90%,	кДж/моль
	%	%	%	%	°C	°C	
$H_2$	58	23	-	19	100	131	36
$N_2$	35	12	-	43	110	140	43
O <sub>2</sub>	23	-	49	28	140	162	39

Таблица 3 – Каталитическая активность Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> в реакции окисления CO, электронное состояние палладия на основании анализа спектров РФЭС

\*- состав модельной 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>

**Четвертая глава** посвящена исследованию закономерностей формирования многокомпонентных церийсодержащих твердых растворов с флюоритоподобной кристаллической структурой методом соосаждения с применением в качестве осадителей гидроксида и карбоната аммония.

Исследования, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали, что образование твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  со структурой типа флюорита, синтезированных гидроксидным и карбонатным методами, происходит при содержании ионов  $Zr^{4+}$  не более 20 мол.%.

Согласно результатам исследований, методом СЭМ, частицы твердого раствора  $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$  представляют собой пластинки размером 3,5 мкм и толщиной 0,01-0,03 мкм. синтезированных материалов 120-125 м<sup>2</sup>/г. Удельная поверхность составляет Преимуществом карбонатного образование метода синтеза является мелкокристаллических осадков, что в значительной степени упрощает процесс фильтрования.

Существенным недостатком гидроксидного метода является образование труднофильтруемых гелеподобных осадков. Результаты исследования влияния параметров синтеза (рН и температуры) на коэффициент фильтрации суспензии и удельную поверхность образующегося твердого раствора Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> показали, что осаждение целесообразно осуществлять в интервале температур 40-60°С и при рН 10,5-11,0, поскольку при данных параметрах суспензия имеет максимальный фильтрации. Удельная коэффициент поверхность синтезированного материала составляет 78 м<sup>2</sup>/г. Для улучшения фильтрационных характеристик к суспензии добавляли 1 мас.%-ный раствор полиакриламида (ПАА) –[-CH<sub>2</sub>CHCONH<sub>2</sub>-]-, который является не только флокулянтом, но и обладает «разрыхляющим» действием. В процессе прокаливания осадка протекает термическая деструкция, в результате которой происходит образование газообразных продуктов: СО-, СН-, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. В результате этого формируется структура, состоящая из однородных сферических частиц, по данным СЭМ, размером 0,1 мкм. Установлено наличие экстремальной зависимости между количеством вводимого ПАА и удельной поверхностью Zr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>. Максимальная величина удельной поверхности наблюдается при добавлении к суспензии 1 мас. % раствора ПАА в количестве 3 об.%, удельная поверхность материала увеличивается до 150 м<sup>2</sup>/г.

Материалы  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  обладают большей термической устойчивостью по сравнению с образцами чистого диоксида церия. Удельная поверхность  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ , полученного карбонатным методом после изотермической выдержки в течение 2 часов при температуре 800°C составляет 21 м<sup>2</sup>/г, а для синтезированного по гидроксидной технологии – 18 м<sup>2</sup>/г. В то время как удельная поверхность чистого диоксида церия уменьшается до 11 и 9 м<sup>2</sup>/г соответственно.

С целью повышения дефектности твердого раствора  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  проводили гетеровалентное допирование ионами РЗМ, введение которых в кристаллическую решетку приводит к генерированию анионных вакансий, повышению мобильности решеточного кислорода и образованию ионов  $Ce^{3+}$ , что сопровождается увеличением

13

каталитической активности. Образцы  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu, были синтезированы методом соосаждения гидроксидом аммония. Методом РФА установлено образование изоструктурного ряда материалов с флюоритоподобной кристаллической решеткой. Частицы имели форму, близкую с сферической, средний размер составляет 9±1 нм. Допирование редкоземельными элементами сопровождается развитием пористой структуры: удельная поверхность синтезированных катализаторов увеличивается до 81-85 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор возрастает до 0,102-0,109 см<sup>3</sup>/г.

Результаты исследования активности образцов  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu, изоструктурного ряда в реакции окисления CO представлены на рис. 3. Активность твердых растворов зависит от природы: наиболее активным является катализатор  $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ :  $T_{50\%}$  205°C,  $T_{90\%}$  - 251°C, наименее -  $Lu_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ :  $T_{50\%}$  - 338°C,  $T_{90\%}$  - 386°C.



Рисунок 3 – Зависимость конверсии CO (X) от температуры процесса на катализаторах M<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-5</sub>, где M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu (состав газовой 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 3600 ч<sup>-1</sup>)

На рис. 4 представлена зависимость параметра решетки твердого раствора и температуры 50%-ной конверсии от ионного радиуса допанта. Наблюдаемая корреляция

связана с разупорядоченностью анионной подрешетки, о чем свидетельствуют результаты проведенных исследований методом КРС.

Сравнительный анализ спектров  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pr, Dy, Ho, Lu (Puc. 5) 600 см<sup>-1</sup>, показал увеличение величин интенсивностей при соотношения характеризующей количество анионных вакансий, и основного пика в области волнового числа 465 см<sup>-1</sup> (F<sub>2g</sub>-мода) I<sub>600</sub>/I<sub>465</sub> в ряду Lu→Ho→Dy→Sm→Pr. Данная зависимость отражает повышение степени разупорядоченности анионной подрешетки, что указывает на увеличение дефектности структуры. Из этого следует, что наиболее дефектной является Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>, обуславливает более структурой что высокую каталитическую активность. Также дополнительный вклад в увеличение активности вносит наличие редокс-перехода Pr<sup>3+</sup>/Pr<sup>4+</sup>.





Рисунок 4 – Зависимость параметра решетки *а*   $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pr-Lu (1) и температуры 50%-ного окисления CO T<sub>50%</sub> (2) от размера ионного радиуса допанта



Аналогичная тенденция установлена для розиаитов  $LnFe_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ , где Ln = La - Sm, и пирохлоров ( $Ln_{1,8}$  Fe\_{0,2})FeSbO<sub>7</sub>, где Ln = Pr - Tb.

В пятой главе изложены результаты исследования структурных особенностей катализаторов  $M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$ , где M = Pd, Pt, Ru, Au и определение каталитической активности в реакциях окисления CO, CH<sub>4</sub>, восстановления NO и дожига сажи.

#### Катализаторы *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*

Приготовлены катализаторы  $M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$ , где M = Ru, Pt, Pd, с содержанием активного компонента 0,5; 1 и 2 мас.% в пересчете на металл. Активные компоненты наносили из раствора ацетилацетонатов соответствующих металлов с последующим термолизом при температуре 500°C и восстановлением в токе водорода при температуре 350°C.

С помощью проведенных исследований методом ПЭМ синтезированных катализаторов частицы активного компонента идентифицированы только для Ru/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-8</sub>. Для платиновой и палладиевой композиций не отмечено наличия частиц, что обусловлено протекающим взаимодействием «металл-носитель», в результате которого образуются поверхностные наноструктуры – Pt-O-Ce- и - Pd-O-Ce-.

Исследование валентного состояния активного компонента проводили путем линейной интерполяции на основании дифференциальных кривых XANES спектров катализаторов 2 мас.%  $M/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Ru, Pt, Pd, и реперных соединений металлов, имеющих различную степень окисления (Рис. 6).



Рисунок 6 – XANES-спектры 2% М/Рг<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Се<sub>0.72</sub>О<sub>2-δ</sub>, где М = Ru, Pt, Pd

Анализ валентного состояния рутения проводили по спектрам К-края поглощения исследуемого катализатора и реперных соединений рутения:  $Ru^{\circ}$ ,  $Ru^{3+}$  и  $Ru^{4+}$ . Состав нанесенной фазы соответствует 44 мол.%  $Ru^{0}$ , 16 мол.%  $Ru^{3+}$ , 40 мол.%  $Ru^{4+}$  (Рис. 6а). На

основании кривых К-края поглощения Pd образцов (Рис. 66) позволяет сделать вывод о наличии двух состояний: 45 мол. % Pd<sup>0</sup> и 55 мол.% Pd<sup>2+</sup>. На рис. 6в приведен спектр поглощения Pt для реперных соединений и катализатора. Состав нанесенной фазы Pt, согласно анализу L<sub>3</sub>-края спектра поглощения Pt для реперных соединений и катализатора, можно интерпретировать как 75 мол.% Pt<sup>2+</sup> и 25 мол.% Pt<sup>4+</sup>.

Изучение геометрии ближнего окружения активного компонента проводили методом EXAFS. На рис. 7а приведены Фурье-трансформаты EXAFS-спектров катализатора Ru/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub> и реперов: рутениевой фольги (Ru<sup>0</sup>) и RuO<sub>2</sub>. FT-кривая синтезированного образца является суперпозицией двух фаз: металлического рутения (максимум  $\approx 2,4$  Å) и RuO<sub>2</sub> (экстремумы  $\approx 1,5$  и  $\approx 3$  Å). Наблюдаемое уменьшение межатомных дистанций Ru-O связано с образованием поверхностного твердого раствора Ru<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>. Увеличение амплитуды второй координационной сферы обусловлено агрегацией частиц RuO<sub>2</sub>, приводящей к формированию отдельных кристаллитов.



Рисунок 7 – Фурье-трансформаты EXAFS-спектров катализаторов 2 %  $M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$ , где M = Ru, Pt, Pd

Исследование структуры палладиевых образцов, результаты которого представлены на рис. 76, показало, что также, как и рутения, для палладия характерно присутствие двух фаз: металлического палладия (слабая амплитуда  $\approx 2,5$  Å) и PdO (максимум в области  $\approx 1,6$  Å). 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- $\delta$ </sub>. Анализ Фурьетрансформатов для платинового катализатора и реперных образцов: металлической платины и PtO<sub>2</sub> (Puc. 7в) показал, что преимущественным состоянием платины в синтезированном образце является оксидная форма PtO<sub>2</sub> (максимум в области  $\approx 1,7$  Å).

Наличие широких и размытых максимумов в области  $\approx 2,3-3$  Å обусловлено формированием поверхностного твердого раствора  $Pt_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ . Отсутствие выраженного дальнего порядка (область выше 3 Å) обусловлено высокой диспергируемостью платины на поверхности носителя.

Результаты исследований каталитической активности  $M/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где M = Pt, Pd, Ru в реакции окисления CO представлены в табл. 4. В зависимости от природы активного компонента активность возрастает в ряду Ru  $\rightarrow$  Pd  $\rightarrow$  Pt. Наиболее активными являются платиновые катализаторы. В зависимости от содержания активного компонента температура 50%-ной конверсии составляет 33-50°C, а 90%-ное окисление происходит при температурах 60-73°C. Для палладиевых образцов характерно проявление более низкой активности: температура 50%-ного окисления наблюдается при температурах 78-90°C, 90%-ная конверсия – в интервале температура 50%-ного окисления составляет 105-125°C, и 90%-ная конверсия наблюдается в области 142-163°C.

При исследовании каталитической активности в реакции окисления газовой смеси CH<sub>4</sub> + CO, установлено, что наиболее активными являются платиновые образцы, наименее активными - рутениевые. Таким образом, сохраняется та же тенденция, что и в окислении CO.

Тестирование катализаторов в реакции восстановления NO выявило достаточно высокую активность. 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. На платиновых катализаторах в зависимости от содержания активного компонента 90%-ная конверсия наблюдается в интервале температур 135-170°С. Рутенивые образцы при таких температурах не проявляют активности, и с заметной скоростью процесс начинает протекать только с 230°С, и 90%-ная конверсия наблюдается в области температур 339-375°С. Палладиевые катализаторы занимают промежуточное положение.

Исследовано каталитическое окисление сажи в присутствии M/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-8</sub>, где M = Ru, Pt, Pd в условиях «слабого» контакта (Табл. 4). В качестве меры каталитической активности применяли характеристические температуры окисления по данным ТГ/ДСК, соответствующие началу, максимуму и окончанию реакции. Для дожига сажи в присутствии  $Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$  характерны следующие параметры:  $T_{HAY} = 530^{\circ}C$ , T<sub>MAX</sub>= 629°С и T<sub>KOH</sub>= 635°С. Каталитическая активность синтезированных катализаторов в зависимости от природы нанесенного компонента возрастает в ряду:  $Pd \rightarrow Pt \rightarrow Ru$ (Табл. 4). Наибольшую активность проявляют образцы. Для рутениевые рассматриваемого процесса целесообразно применение катализаторов 0,5% Ru/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>, для которого Ткон составляет 536°С.

Содержание активного	Окисл СС	ение )*	Окис. СН <sub>4</sub> +	ление СО**	CO +	- NO***	Дожиг сажи ****			
компонента, мас.%	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>	$T_{\rm HAY}$	T <sub>MAKC</sub>	Ткон	
			Pt/Pr <sub>0,1</sub>	$Zr_{0,18}Ce_0$	,72 <b>Ο</b> 2-δ					
0,5	50	73	311	361	125	170	368	493	580	
1,0	42	64	291	342	110	146	368	494	596	
2,0	33	60	285	330	98	135	362	488	591	
			Pd/Pr <sub>0,1</sub>	$Zr_{0,18}Ce_0$	0,72O2-δ					
0,5	90	136	330	372	201	275	403	527	617	
1,0	81	122	322	352	189	236	401	521	612	
2,0	78	115	321	358	177	221	406	521	608	
			Ru/Pr <sub>0,1</sub>	$Zr_{0,18}Ce_{0}$	),72 <b>O</b> 2-δ					
0,5	125	163	423	515	340	375	359	465	536	
1,0	113	151	369	461	316	346	357	456	535	
2,0	105	142	335	400	296	339	336	461	540	

Таблица 4 – Каталитическая активность в процессах окисления CO, CH<sub>4</sub>+CO, CO + NO и дожига 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

\*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 3600 ч<sup>-1</sup>; \*\* состав смеси: CH<sub>4</sub>- 1,4 об%, CO – 1,8 об.%, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>, объемная скорость 3600 ч<sup>-1</sup>; \*\*\* состав смеси: CO - 0,2 об%, NO – 0,2 об.%, O<sub>2</sub> – 8,0 об.%, N<sub>2</sub> – баланс, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>, объемная скорость 10000 ч<sup>-1</sup>; \*\*\*\* - содержание сажи – 10 мас.%, расход воздуха – 100 мл/мин.

#### Катализаторы Au/Pr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.18</sub>Ce<sub>0.72</sub>O<sub>2-δ</sub>

Нанесение наночастиц Au на носитель  $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$  проводили методом «нанесения осаждением» (DP) с последующим прокаливанием при температуре 400°С. Согласно данным ICP-MS, содержание активного компонента составило 0,62; 1,25 и 2,13 мас.% в пересчете на металл. Также для импрегнирование применяли дисперсию наночастиц Au, полученных методом радиационно-химического восстановления в обратно-мицеллярном растворе с последующей температурной обработкой при температуре 120°С. Содержание нанесенного компонента составило 0,05 мас.%.

Синтезированные катализаторы демонстрируют высокую активность в реакции окисления монооксида углерода (Табл. 5). Наиболее высокая каталитическая активность обнаружена для образца 4, содержащего наночастицы Au, полученные методом радиационно-химического восстановления в обратно-мицеллярном растворе. В этом случае 90%-ная конверсия CO происходит уже при 4°C, несмотря на значительно более низкое содержание активного компонента (0,05 мас.%).

Согласно результатам проведенных ПЭМ исследований, для образцов 1 и 2, полученных по методу DP, средний размер нанесенных частиц составляет 3-4 нм. При увеличении количества нанесенного компонента до 2,1 мас.% происходит укрупнение частиц до 6-8 нм, что сопровождается снижением активности.

Согласно исследованиям приповерхностного слоя катализаторов, проведенных методом РФЭС, золото в исследованных катализаторах находится в трех состояниях: Au<sup>0</sup>, Au<sup>+</sup> и Au<sup>3+</sup>. Повышение содержания активного компонента приводит к увеличению доли Au<sup>0</sup>. Наиболее высокой активностью обладают образцы 2 и 4, для которых соотношение составляет Au<sup>0</sup>:Au<sup> $\delta_+$ </sup> ~ 2. Импрегнирование наночастиц Au, полученных путем радиационно-химического синтеза в обратно-мицеллярном растворе, сопровождается изменениями в электронном состоянии компонентов носителя – кислорода и церия, что следует из анализа фотоэлектронных спектров Се *3d* и O *1s*. В данном случае наблюдается появление Ce<sup>3+</sup> (около 9 ат.%), что способствует повышению каталитической активности.

Таблица 5 – Химический состав, текстурные, структурные и каталитические свойства синтезированных образцов

Образец	Метод Аи, ч нанесения мас.%		Размер частиц Аu.	р Температура ц окисления CO*, T, °C		Электронное состояние Au на основании данных РФЭС				
			ПЭМ, нм	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>	Au <sup>0</sup>	$Au^+$	Au <sup>3+</sup>	$Au^0/Au^\delta$	
1	DP	0,62	3-4	46	55	23,4	16,3	60,3	0,3	
2	DP	1,25	3-4	21	25	69,9	22,1	8,0	2,3	
3	DP	2,13	6-8	33	38	72,6	16,2	11,2	2,6	
4	Пропитка НЧ Аи	0,05	не обнар.	2	4	66,0	20,0	14,0	1,9	

\* состав газовой 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 3600 ч<sup>-1</sup>

В **шестой главе** изложены результаты исследований по синтезу, структуре и активность каталитических композиций 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.

Исследование области формирования твердых растворов  $Mn_xCe_{1-x}O_2$ с флюоритоподобной кристаллической структурой методом соосаждения пероксосоединений соединений марганца и церия проводили в интервале концентраций 10-50 мол.%. Методом рентгеновской дифракции установлено, что образование твердых растворов с кристаллической структурой типа флюорита происходит при содержании Мп не более 30 мол.% (Табл. 6). Параметр решетки синтезированных  $Mn_xCe_{1-x}O_2$ , где  $x \le 0,3$ , составляет 5,405-5,409 Å. При более высоком содержании марганца происходит образованием многокомпонентной системы, в состав которой входят твердый раствор 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 ПЭМ-исследованиям, частицы имеют форму, близкую к сферической, размер которых составляет 8-10 нм. Удельная поверхность и объем пор синтезированных материалов увеличиваются с ростом содержания Mn, что обусловлено формированием высокодефектных структур Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.

Таблица 6 – Кристаллографические параметры, дисперсные и текстурные характеристики и каталитическая активность синтезированных образов Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> методом соосаждения пероксосоединений марганца и церия

Содержание Mn, мол. %	Kpı CeO <sub>2</sub> (Fm3m)	исталлогр парамет Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I a3)	афические ры, Å Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (I4 <sub>1</sub> /amd)		ографические метры, Å D <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 5) (I4 <sub>1</sub> /amd)		Размер частиц, ПЭМ,	S <sub>уд,</sub> м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma,}$ cm <sup>3</sup> / $\Gamma$	Температура конверсии CO*, °C	
	а	a	a	с	HM			T <sub>50%</sub>	T90%		
10	5,405	-	-	-	8-10	79	0,123	136	232		
20	5,409	-	-	-	8-10	88	0,180	124	221		
30	5,405	-	-	-	8-10	91	0,219	114	216		
40	5,403	9,4417	5,7921 9,4703		6-8	96	0,216	110	210		
50	5,406	9,4419	5,7920	9,4702	6-8	121	0,251	103	205		

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

При содержании Mn > 30 мол.% происходит уменьшение размера частиц до 6-8 нм, что связано с присутствием высокодисперсных оксидов марганца  $MnO_x$ , не входящих в состав кристаллической решетки  $Mn_xCe_{1-x}O_2$  и располагающихся на поверхности его частиц, что приводит к появлению межфазных границ и ограничению роста частиц  $Mn_xCe_{1-x}O_2$ . Каталитическая активность композиций  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> увеличивается по мере повышения содержания Mn, что связано с присутствием в составе катализатора оксидов марганца, обладающих высокой каталитической активностью.

Существенным недостатком композиции  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub>, в которых соотношение Mn:Ce составляет ~1, является её низкая термическая устойчивость, обусловленная наличием, помимо  $Mn_xCe_{1-x}O_2$ , высокодисперсных фаз  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$ . Для повышения термической стабильности MnOx-CeO<sub>2</sub> осуществляли промотирование ионами Zr<sup>4+</sup> путем добавления солей циркония на стадии соосаждения. Количественный анализ дифрактограмм, выполненный методом Ритвельда, показал, что основным компонентом  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> и  $MnO_x$ -ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> является флюоритоподобная фаза, содержание которой 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°C в течение 3 часов приводит к увеличению содержания флюоритоподобной фазы до 73 и 85 мол.% соответственно, что является результатом

усиления термодиффузионных процессов, приводящими к обогащению кристаллической решетки твердого раствора ионами марганца.

Удельная поверхность образца MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> составляет 121 м<sup>2</sup>/г, объем пор –  $0,251 \text{ см}^3/\Gamma$ . Допирование ионами  $\text{Zr}^{4+}$  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 следствием увеличения дефектности структуры. Для образцов, прокаленных при 550°С, размер частиц примерно одинаков и составляет 6-8 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 термического воздействия время как после проведения размер частиц цирконийсодержащего образца увеличился до 20-25 нм, удельная поверхность и пористость снизились в меньшей степени 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 CO (Табл. 7). Так, для образцов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 50%-ная конверсия наблюдается при температуре 70°C, 90%-ная конверсия – при 89°C.

				Температура	окисления
Образец	Размер частиц,	Sуд, м²/г	$V_{\Sigma,}  c M^3 / \Gamma$	CO*, °C	
	l, нм			T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>
MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	6-8	121	0,251	70	80
MnO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> - CeO <sub>2</sub>	6-8	155	0,353	105	118
И	зотермическая выд	ержка 800 °С, п	родолжителы	юсть 3 ч	
MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	30-35	29	0,172	151	178
MnO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> - CeO <sub>2</sub>	20-25	43	0,202	124	152

Таблица 7- Дисперсные характеристики и каталитические свойства синтезированных образцов

\* состав газовой 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 3600 ч<sup>-1</sup>

Добавка циркония приводит к повышению температуры окисления:  $T_{50\%}$  - 105°C,  $T_{90\%}$  - 128°C. 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.  $T_{50\%}$  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  $T_{90\%}$ :  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> и  $MnO_x$ -ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> - 178°C и 152°C.

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> (E<sub>св</sub> ~ 640,3 эВ), Mn<sup>3+</sup> (E<sub>св</sub> ~ 641,5 эВ) и Mn<sup>4+</sup> (E<sub>св</sub> ~ 642,9 эВ). 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 (Табл. 8). 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<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> снижается до 40 и 47%. Деконволюция спектров О 1s позволила выделить компоненты: решеточный кислород O<sup>2-</sup>, слабосвязанные формы кислорода: O<sub>v</sub>,  $0_2^{2-}, 0_2^{-}, 0_2^{-}$ , гидроксогруппы и адсорбированная вода.

	Результаты деконволюции спектров, %								
Образец		Mn 2p				<b>O</b> 1s	I		
	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	Ov	02-	$0_{2}^{-}$	$OH^{-}, H_2O$	
MnO <sub>x-</sub> CeO <sub>2</sub>	25	65	10	50	19	18	8	5	
MnO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> - CeO <sub>2</sub>	27	60	13	69	13	9	5	4	
Изоте	рмическая	выдержка	1 800 °С; п	родолжи	ительно	ость 3 ча	ca		
MnO <sub>x-</sub> CeO <sub>2</sub>	32	40	28	78	11	4	3	4	
MnO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> - CeO <sub>2</sub>	30	47	23	76	13	6	2	3	

Таблица 8 – Электронное состояние компонентов Mn и O приповерхностного слоя катализаторов  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> и  $MnO_x$ -ZrO<sub>2</sub>- CeO<sub>2</sub>

Наиболее высокое содержание поверхностных форм кислорода до 45% отмечено для катализатора  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub>. Допирование данной композиции ионами Zr<sup>4+</sup> приводит к небольшому снижению до 27%. Изотермическая выдержка при температуре 800°C приводит к изменению состояния приповерхностного слоя катализаторов, что вызывает значительное уменьшение содержания активированных форм кислорода для  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> до 18% и  $MnO_x$ -ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> до 21%. Отмечено наличие корреляции между каталитической активностью и содержанием  $Mn^{3+}$  и слабосвязанных форм кислорода.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности проведения допирования бикомпонентных систем MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> ионами Zr<sup>4+</sup>. 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.

#### Катализаторы Au/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>

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, о чем свидетельствуют данные, приведенные в табл. 9. Наиболее активным является образец, при получении которого после нанесения наночастиц Au отсутствовала термическая обработка: температура 50%-ного окисления составляет 35°C, а 90%-ной конверсии - 53°C. Размер частиц Au составляет 3-5 нм.

Каталитическую активность материалов во многом определяет зарядовое состояние компонентов поверхностного слоя.

Образец	Температура	S <sub>уд</sub> ,	$V_{\Sigma}$ ,	Температура к Т,	онверсии СО*, °С	Энергия активации,
1 ,	прокаливания	$M^2/\Gamma$	СМ <sup>3</sup> /Г	T <sub>50%</sub>	T <sub>90%</sub>	Еакт, кДж/моль
1	непрокаленный	115	0,18	35	53	48
2	200	108	0,19	41	63	50
3	400	95	0,21	50	74	51

Таблица 9 – Удельная поверхность, пористость и каталитическая активность Au/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>

\* 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  $\omega$  10000 ч<sup>-1</sup>

В результате разложения спектров высокого разрешения Се 3d, Mn 2p, Au 4f и O 1s на индивидуальные компоненты установлено, что в синтезированных катализаторах церий находится в состоянии Ce<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 O 1s можно представить как сумму четырех состояний: решеточный кислород O<sup>2-</sup>, слабосвязанные формы кислорода: O<sub>v</sub>,  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^{-}$ , гидроксильные группы и адсорбированная вода. Наночастицы золота присутствуют в исследованных катализаторах в виде трех состояний: Au<sup>0</sup>, Au<sup>+</sup> и Au<sup>3+</sup>.

Повышение температуры прокаливания образцов сопровождается изменением зарядового состояния компонентов поверхностного слоя. Термообработка образцов приводит к увеличению содержания  $Mn^{4+}$  (Табл. 10). Согласно результатам деконволюции спектров O *1s*, для непрокаленного образца наблюдается высокое содержание гидроксильных групп OH<sup>-</sup> (11 %). Проведение прокаливания приводит к уменьшению их содержания до 4 % и увеличению содержания слабосвязанных форм

кислорода. Для образца, прокаленного при температуре  $400^{\circ}$ С, наблюдается снижение содержания слабосвязанных форм кислорода, а доля гидроксильных групп остается прежней. Увеличение доли металлического золота Au<sup>0</sup> в образцах 2 и 3, вероятно, обусловлено тем, что при повышенных температурах происходит полный термолиз 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.

Наблюдаемое перераспределение ионных форм компонентов поверхностного слоя Mn, O, Au приводит к изменению каталитической активности. Из данных представленных в табл. 10, наблюдается корреляция между уменьшением содержания Mn<sup>3+</sup>, активированных форм кислорода, Au<sup>3+</sup> и повышением температуры 50%-ной конверсии.

Таблица 10 – Электронное состояние компонентов Mn, O, Au в поверхностном слое катализаторов в зависимости от термической обработки образцов

	Таматал		Результаты деконволюции спектров, %									
Образец	пература прокаливания	Mn 2p			O ls					Au <i>4f</i>		
-	образца	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	Ov	02-	0_2	ОН <sup>-</sup> , Н <sub>2</sub> О	Au <sup>0</sup>	$Au^+$	Au <sup>3+</sup>
1	-	10	67	23	48	28	8	5	11	57	10	33
2	200	22	58	47	51	37	5	3	4	76	11	13
3	400	15	47	38	64	22	6	4	4	79	11	10

Высокая каталитическая активность непрокаленного образца, по-видимому, связана с присутствием поверхностных гидроксильных групп, принимающих участие в процессе окисления СО.

В седьмой главе рассмотрены результаты исследований синтеза и активности нанодисперсных катализаторов SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> в реакции окисления CO и метана. Синтез твердых растворов проводили методом соосаждения ионов Ce<sup>3+</sup> и Sn<sup>2+</sup> в водно-изопропанольной среде.

Исследованиями, проведенными методом рентгеновской дифракции, установлено, что формирование твердого раствора  $Sn_xCe_{1-x}O_2$  происходит при содержании  $Sn \ 0 < x \le 0,15$  (Рис. 8). При допировании ионами Sn происходит уменьшение параметра кристаллической решетки относи-тельно чистого диоксида церия, что обусловлено вхождением иона меньшего размера, в данном случае  $Sn^{4+}$  (0,67 Å по Белову – Бокию) в состав кристаллической решетки диоксида церия, ионный радиус которого составляет 0,88 Å. При повышении содержания диоксида олова более 20 мол. % наблюдается появление рефлексов диоксида олова.

По данным ПЭМ, для образцов, содержание олова в которых не превышает 15 мол.%, наблюдается присутствие частиц, имеющих форму близкую к сферической (Рис. 9). Средний размер частиц составляет 9±1 нм.



Рисунок 8 – РФА синтезированных образцов SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>с различным содержанием олова: 1 -5 мол. %, 2-10 мол.%, 3 -15 мол.%, 4 – 20 мол.%, 5- 30 мол.%



Рисунок 9 – ПЭМ снимки образцов  $Sn_{0,10}Ce_{0,90}O_2$ 

При содержании олова выше 30 мол. % наряду со сферическими частицами отмечается появление пластинок размером 100 нм, которые, очевидно, принадлежат диоксиду олова.

Для диоксида церия и образцов, содержащих диоксид олова в количестве 10 и 15 мол.%, характерны более высокие значения удельной поверхности, в то время как при более высоком содержании диоксида олова наблюдается снижение удельной поверхности, что обусловлено увеличением содержания стержнеобразных частиц диоксида олова, размер которых составляет ≥ 50 нм.

Синтезированные образцы проявляют высокую активность в реакции окисления СО и полной конверсии метана (Табл. 11). Твердые растворы Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> демонстрируют близкие температуры 50% и 90% окисления в обоих процессах.

Повышение активности твердых растворов  $Sn_xCe_{1-x}O_2$  обусловлено формированием дефектной структуры в результате кристаллографических искажений, возникающих в результате инкорпорирования ионов Sn в кристаллическую решетку диоксида церия, генерированием анионных вакансий и возникновения ионов Ce<sup>3+</sup>, что способствует повышению мобильности кислорода.

Соотношали	Размер ПЭМ	C	V-	Тем	Температура окисления				
Sn:Ce	CaOa	C. O	З <sub>уд</sub> , м²/г	vΣ, см <sup>3</sup> /г	CO	)*	CH4**		
		51102			T50%	T90%	T50%	T90%	
0:100	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 11 – Дисперсные, текстурные характеристики и каталитическая активность синтезированных материалов SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

\*-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>; \*\* 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>.

Для образца, содержащего 20 мол.%  $SnO_2$ , наблюдается активность, близкая к активности твердых растворов. По-видимому, с одной стороны это связано как с присутствием наиболее активной композиции  $Sn_{0,10}Ce_{0,90}O_2$ , с другой - с наличием небольшого количества нанодисперного диоксида олова, для которого характерна высокая хемосорбционная способность по отношению к кислороду, что способствует повышению каталитической активности.

В восьмой главе приведены результаты исследований по созданию высокопористых ячеистых катализаторов, содержащих каталитически активное покрытие - 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>. Полученные катализаторы протестированы в реакции восстановления NO. Наиболее активным является образец MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/BПЯМ, в котором содержание активного компонента составляет 8 мас.%.

#### 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.

2. 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 каталитическую активность Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> 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°С. Обоснованы параметры синтеза флюоритоподобного твердого раствора  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  гидроксидным методом температура и pH среды, определены коэффициенты фильтрации суспензии гидроксидов церия и циркония в зависимости от параметров синтеза. Установлено, что оптимальными условиями синтеза явлется температурный интервал 40-60°С и pH среды  $\geq 11$ . Показано, что применение флокулянта – 1 мас.% раствора полиакриламида (ПАА) в количестве 3 об.% позволяет не только увеличить коэффициент фильтрации, но и способствует увеличению удельной поверхности твердого раствора  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  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.

7. Синтезирован катализатор Au/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-8</sub> низкотемпературного окисления CO, предшественником 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 AOT – бис (2-этилгексил)сульфосукцинат натрия. Важным преимуществом разработанной композиции является низкое содержание активного компонента 0,05% Au, что позволяет снизить себестоимость катализатора.

8. Разработана методика синтеза высокоактивных бикомпонентных нанокомпозитов MnO<sub>x</sub>-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 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  $Ce^{+3}$  и  $Sn^{+2}$ - 0,2 моль/л, растворитель – изопропиловый спирт, осадитель – водный раствор гидроксида аммония (9,5 моль/л), рН среды 9-10, сушка при температуре 80°C в течение 6-8 часов, прокаливание при температуре 550°C в течение 2 часов). Композиция  $Sn_{0,1}Ce_{0,9}O_2$  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% Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) производства Редкинского катализаторного завода. Установлено, что полная конверсия CO на 0,5 мас. 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 РФ № 2564672) и метода синтеза твердых растворов Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (патент РФ № 2688945).

#### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

#### Публикации в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus

1. **Liberman E.Y.** Synthesis and catalytic properties of nanostructured Me/Mn<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> in the oxidation of carbon monoxide / **E.Y. Liberman**, B.S. Kleusov, A.I. Mikhailichenko, T.V. Kon'kova, A.V. Khoroshilov // Catalysis in Industry. -2012. - Is. 3. - P.186-190. DOI: 10.1134/S2070050412030075.

2. Malyutin A.V. Catalytic oxidation of carbon black under the conditions of a weak contact in the presence of  $M/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ , where M is platinum, palladium, and ruthenium / A.V. Malyutin, **E. Y**. **Liberman**, A.I. Mikhailichenko, Y.V. Zubavichus, V.Y. Murzin, A.G. Koshkin, V.A. D'yakonov, E.N. Filatov, T.V. Kon'kova // Catalysis in Industry. – 2014. – Is. 6. – P. 114-121. DOI: 10.1134/S207005041402007X.

3. Zagaynov I.V.  $Gd_xZr_yTi_zCe_{1-x-y-z}O_2$  mesoporous catalysts for oxidation reactions / I.V. Zagaynov, **E.Y. Liberman**, A.V. Naumkin // Surface Science. – 2015. – Nº 642. – P. L11-L15. DOI: 10.1016/j.susc.2015.06.023.

4. Liberman E.Y. Au/Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.18</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> nanodisperse catalyst for oxidation of carbon monoxide / E.Y. Liberman, A.V. Naumkin, A.I. Mikhailichenko, M.K. Batrakova, K.I. Maslakov, A.A. Revina, M.V. Papkova, T.V. Kon'kova, V.N. Grunskii, M.D. Gasparyan, A.L. Karpovich, A.A. Lizunova //

Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 90. – Is. 1. – P. 166-172. DOI: 10.1134/S0036024416010167.

5. Zagaynov I.V. Catalytic activity of CuO-Gd $_{0.1}$ Ti $_{0.1}$ Zr $_{0.1}$ Ce $_{0.7}$ O $_2$  in CO oxidation / I.V. Zagaynov, **E.Y. Liberman** // Journal of Chemical Sciences. - 2016. - V.128. - Is. 6. - P. 861-865. DOI: 10.1007/s12039-016-1101-5.

6. Liberman E.Y. Synthesis, structure, and properties of a Au/MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> nanocatalyst for low-temperature oxidation of carbon monoxide / E.Y. Liberman, A.V. Naumkin, M.V. Tsodikov, A.I. Mikhailichenko, T.V. Kon'kova, V.N. Grunskii, V.A. Kolesnikov, A.Y. Pereyaslavtsev // Inorganic Materials. -2017. - V. 53. - Is. 4. - P. 406-412. DOI: 10.1134/S0020168517040112.

7. Liberman E.Y. Formation particulars and thermal stability of nanodisperse systems  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> / E.Y. Liberman, A.I. Mikhailichenko, M.V. Tsodikov, T.V. Kon'kova, E.A. Simakina, A.N. Morozov, V.A. Kolesnikov // Glass and Ceramics. – 2017. – V. 74. – Is. 5-6. – P. 212-215. DOI: 10.1007/s10717-017-9964-6.

8. **Liberman E.Y.** Preparation and thermal stability of nanodisperse bicomponent materials in the system SnO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>/ **E.Y. Liberman**, A.I. Mikhailichenko, T.N. Malysheva, T.V. Kon'kova, V.A. Kolesnikov // Glass and Ceramics. – 2018. – V. 74. – Is. 2. – P. 319-322. DOI: 10.1007/s10717-018-9985-9.

9. Liberman E.Y. M/Gd<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> catalysts where M is Pt, Pd, or Pt–Pd in CO oxidation / E.Y. Liberman, I.V. Zagaynov, E.A. Koneva // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – V. 9. – Is. 2. – P. 239-242. DOI: 10.1134/S2075113318020181.

10. **Liberman E.Y.** Influence of ionizing radiation on the properties of a nanodispersed PdO/CeO<sub>2</sub> catalyst in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation / **E.Y. Liberman**, A.V. Naumkin, A.A. Revina, A.I. Mikhailichenko, M.V. Tsodikov, S.A. Medvedeva, T.V. Kon'kova // High Energy Chemistry. – 2018. – V. 52. – Is. 4. – P. 307-311. DOI: 10.1134/S0018143918040112.

11. **Liberman E.Y**. Effect of the chemical atmosphere of the thermolysis of the complex PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub> on the formation of active centers in Pd–Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts for the low-temperature oxidation of carbon monoxide/ **E.Y. Liberman,** S.A. Nikolaev, A.V. Naumkin, M.V. Tsodikov, D.I. Ezzhelenko, T.V. Kon'kova, A.I. Mikhailichenko // Kinetics and Catalysis. – 2018. – V. 59. – Is. 6. – P. 766-775. DOI: 10.1134/S0023158418060095.

12. Egorysheva A.V. Synthesis and characterization of new isostructural series  $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (Ln = La-Sm) exhibiting high catalytic activity in CO oxidation / A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, **E.Y.** Liberman, D.I. Kirdyankin, S.V. Golodukhina, O.M. Gajtko, R.D. Svetogorov // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 777. – P. 655-662. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.008.

13. Liberman E.Y. Catalytic activity of highly dispersed  $M_2O_3$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> solid solutions (M = Nd, Sm, Gd) in the reaction of carbon monoxide oxidation / E.Y. Liberman, E.S. Podel'nikova, E.A. Simakina, T.V. Kon'kova, B.S. Kleusov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – V. 92. – Is. 5. – P. 655-660. DOI: 10.1134/S1070427219050112.

14. Ellert O.G. ( $Ln_{1.8}Fe_{0.2}$ )FeSbO<sub>7</sub> (Ln = Pr–Tb) mixed oxides with the pyrochlore structure in CO oxidation reaction / O.G. Ellert, A.V. Egorysheva, **E.Y. Liberman**, S.V. Golodukhina, D.I. Kirdyankin, O.M. Gajtko // Inorganic Materials. – 2019. – V. 55. – Is. 12. – P. 1257-1263. DOI: 10.1134/S0020168519120033.

15. Liberman E.Y. A mechanistic study of CO oxidation on new catalysts  $CeFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  and  $PrFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  using the X-ray photoelectron spectroscopy method / E.Y. Liberman, O.G. Ellert, A.V. Naumkin, S.V. Golodukhina, A.V. Egorysheva // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – V. 65. – Is. 4. – P. 592-596. DOI: 10.1134/S0036023620040117.

16. Ellert O.G. Comparative study on redox properties in CO oxidation of layered oxides  $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (Ln = La, Ce, Pr) synthesized by different methods / O.G. Ellert, A.V. Egorysheva, **E.Y.** Liberman, S.V. Golodukhina, O.V. Arapova, G.N. Bondarenko // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – Is. 17. – P. 27725-27733. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.07.271.

17. Liberman E.Y. Synthesis and activity of nanodispersed SnO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> catalyst in the oxidation reactions of carbon monoxide and methane / E.Y. Liberman, E.A. Simakina, I.A. Moiseev, A.O. Izotova,

T.V. Kon'kova, V.N. Grunsky // Kinetics and Catalysis. – 2021. – № 62. – Is. 1. – P. 155–159. DOI: 10.1134/S0023158420060051.

18. Liberman E.Y. Thermal stability and satalytic activity of the  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> and the  $MnO_x$ -ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> highly dispersed materials in the carbon monoxide oxidation reaction / E.Y. Liberman, B.S. Kleusov, A.V. Naumkin, I.V. Zagainov, E.A. Simakina, A.O. Izotova // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – V. 12. – Is. 2. – P. 468-476. DOI: 10.1134/S2075113321020325

Публикации в изданиях, входящих в перечень российских рецензируемых журналов

19. Проценко Т.В. Синтез оксида церия (IV) с развитой удельной поверхностью карбонатным методом / Т.В. Проценко, А.И. Михайличенко, Н.В. Нефедова Н.В., **Е.Ю. Каратеева** (Либерман) // Химическая технология. – 2000. – № 5. – С. 7-10.

20. Каратеева (Либерман) Е.Ю. Сравнительная характеристика методов получения твердых растворов оксидов церия и циркония / Е.Ю. Каратеева (Либерман), Т.В. Конькова, А.И. Михайличенко, Н.В. Нефедова // Вестник Казанского университета. – 2001. – № 1. – С. 78-80.

21. Либерман Е.Ю. Особенности синтеза твердого раствора Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> – компонента трехфункциональных катализаторов / Е.Ю. Либерман, А.И. Михайличенко, А.А. Рязанцев, Т.В. Конькова, Н.В. Нефедова // Химическая технология. – 2003. – № 11. – С. 5-8.

22. Конькова Т.В. Синтез твердых растворов оксидов церия и циркония карбонатным методом и их термическая устойчивость / Т.В. Конькова, **Е.Ю. Либерман**, А.И. Михайличенко, Н.В. Нефедова // Химическая промышленность. – 2004. – № 11. – С. 8-11.

23. Конькова Т.В. Каталитическое окисление щавелевой кислоты в водных растворах пероксидом водорода / Т.В. Конькова, И.А. Почиталкина, Е.Ю. Либерман // Катализ в промышленности. – 2007. – № 3. – С. 14-18.

24. Конькова Т.В. Адсорбционно-каталитическая очистка водных растворов от щавелевой кислоты / Т.В. Конькова, А.И. Михайличенко, **Е.Ю. Либерман**, И.А. Почиталкина // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – № 6. – С. 39-43.

25. Конькова Т.В. Адсорбционные процессы / Т.В. Конькова, Е.Ю. Либерман, М.Б. Алехина, И.А. Почиталкина // Энциклопедия инженера-химика. – 2007. – № 2. – С. 12-17.

26. Конькова Т.В., Либерман Е.Ю. Исследование оксидных каталитических систем для жидкофазного окисления уксусной кислоты / Т.В. Конькова, Е.Ю. Либерман // Химическая промышленность сегодня. –2010. – № 9. – С. 34-38.

27. Либерман Е.Ю. Каталитическая активность наноструктурированного MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> в реакции окисления монооксида углерода / Е.Ю. Либерман, Б.С. Клеусов, А.И. Михайличенко, Т.В. Конькова // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – № 6. – С. 6-13.

28. Гаврилова Н.Н. Разработка способа синтеза нанесенных катализаторов для окисления монооксида углерода с использованием гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> / Н.Н. Гаврилова, Е.Ю. Либерман, О.В. Яровая, А.Г. Кошкин, В.В. Назаров, А.И. Михайличенко // Катализ в промышленности. – 2012. – № 2. – С. 48-55.

29. Либерман Е.Ю. Наноструктурированнные катализаторы для очистки газовых сред от монооксида углерода / Е.Ю. Либерман, А.В. Малютин, Б.С. Клеусов, А.И. Михайличенко, Т.В. Конькова // Экология и промышленность России. – 2012. – № 7. – С. 25-27.

30. Малютин А.В. Каталитическая активность нанодисперсных твердых растворов M<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2</sub>, где М – редкоземельный металл, в реакции окисления монооксида углерода / А.В. Малютин, **Е.Ю. Либерман**, А.И. Михайличенко, И.Х. Аветисов, А.Г. Кошкин, Т.В. Конькова // Катализ в промышленности. – 2013. – № 3. – С. 54-59.

31. Либерман Е.Ю. Высокопористые ячеистые катализаторы (ВПЯК) для решения экологических проблем / Е.Ю. Либерман, Т.В. Конькова, В.Н. Грунский, А.В. Малютин, А.Г. Кошкин, А.И. Михайличенко, О.В. Румянцева // Экология и промышленность России. – 2013. – № 4. – С. 16-19.

# Избранные публикации в сборниках материалов международных и всероссийских конференций

1. Либерман Е.Ю. Нанодисперсный катализатор Au//MnOx-CeO<sub>2</sub> для низкотемпературного окисления монооксида углерода / Е.Ю. Либерман, А.И. Михайличенко, А.В. Наумкин // Сборник тезисов докладов Международной конференции «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» В 5 т. Т. 26 «Химия и технология материалов, включая наноматериалы». - Екатеринбург, 2016. - С.320.

2. Малышева Т.Н. Синтез нанодисперсного твердого раствора SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> / Т.Н. Малышева, **Е.Ю. Либерман**, Т.В. Конькова // Успехи в химии и химической технологии: Сборник материалов Международного конгресса молодых ученых «МКХТ - 2016». - Москва, 2016. - Т. XXX. - № 3. - С. 80-82.

3. Медведева С.А. Каталитическая очистка газовых выбросов с применением MeO<sub>X</sub>/CeO<sub>2</sub> (где Me=Pd,Pt, Pd-Pt) / С.А. Медведева, **Е.Ю. Либерман** // Тезисы докл. Международной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов»/ под. ред. чл.-кор. РАН Е.В. Юртова. - Москва, 2017. - С.163-165.

4. Симакина Е.А. Многокомпонентные церийсодержащие катализаторы экологического назначения / Е.А. Симакина, **Е.Ю. Либерман** // Сборник материалов Международной научнотехнической конференции « Инновационные материалы и технологии». - Минск, Республика Беларусь, 2021. - С. 227-229.

5. Либерман Е.Ю. Влияние химической предыстории на текстурные и каталитические свойства нанодисперсного CeO<sub>2</sub> / Е.Ю. Либерман, С.А. Медведева // Сборник тезисов докладов II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». – 2017. – С.281-282.

6. Либерман Е.Ю. Катализаторы Au/M<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, где М – Mn, Sn, Zr, Pr для низкотемпературной конверсии монооксида углерода / Е.Ю. Либерман. М.В. Цодиков, А.В. Наумкин, А.И. Михайличенко // Сборник тезисов докладов III Российского конгресса «Роскатализ -III». – Новосибирск, 2017. – С. 436.

7. Либерман Е.Ю. Низкотемпературное окисление монооксида углерода на Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> / Е.Ю. Либерман, М.В. Цодиков, С.А. Николаев, М.Н. Варгафтик // Сборник тезисов докладов XXIX Симпозиума «Современная химическая физика». – Туапсе, 2017. – С. 210.

8. **Либерман Е.Ю.** Очистка газовых выбросов От оксидов углерода (II) и азота (II), сажи на М/Рг<sub>0,1</sub>Zг<sub>0,18</sub>Се<sub>0,72</sub>О<sub>2</sub>, где М – Рd, Pt, Ru / **Е.Ю. Либерман**, В.Н. Грунский, В.А. Колесников, Е.А. Симакина, Т.В. Конькова // Сборник тезисов докладов Всероссийской научно-практической конференции «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения» В 2 т. Т.1. - Саратов, 2019. – С.60-63.

#### Патенты

1. Пат. 2564672 Российская Федерация, МПК В01Ј 37/02, В01Ј 37/08, В01Ј 32/00, В01Ј 35/10, В01Ј 21/04, В01Ј 21/16, В01Ј 31/06. Способ получения высокопористого носителя катализатора / Михайличенко А.И., Грунский В.Н., Беспалов А.В., **Либерман Е.Ю.**, Гаспарян М.Д., Кочнев А.М., Иванов В.В., Волков И.А., Карпович А.Л., Стопани О.И., Старцев С.А.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Российская электроника» - № 201453508/04; заявл. 29.12.2014; опубл. 10.10.2015. Бюл. № 28. – 7 с.

2. Пат. 2688945 Российская Федерация, МПК В01Ј 37/03, В01Ј 37/08, В01Ј 23/10, В01Ј 23/14. Способ получения высокодисперсного каталитически активного материала для очистки газовых выбросов от монооксида углерода / **Либерман Е.Ю.**, Конькова Т.В., Малышева Т.Н., Симакина Е.А.; заявитель и патентообладатель РХТУ им. Д.И. Менделеева - №2019100596; заявл. 14.01.2019; опубл. 23.05.2019. Бюл. № 15. – 6 с.