

*На правах рукописи*

**Малютин Александр Владимирович**

**Наноструктуры взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах  $\text{Me/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$  (где  $\text{Me}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$ )**

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

(химия и химическая технология)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Москва –2015**

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ ФГБОУ ВПО  
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор  
**Михайличенко Анатолий Игнатьевич**  
заведующий кафедрой технологии  
неорганических веществ ФГБОУ ВПО  
«Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
**Ермаков Александр Николаевич**,  
заведующий лабораторией гетерогенных  
химических реакций в атмосфере Инсти-  
тута энергетических проблем химической  
физики имени В.Л. Тальрозе Российской  
академии наук

кандидат химических наук  
**Трусова Елена Алексеевна**,  
старший научный сотрудник лаборатории  
функциональной керамики Института  
металлургии и материаловедения имени  
А.А. Байкова Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт общей и  
неорганической химии имени  
Н. С. Курнакова Российской академии  
наук (ИОНХ РАН)

Защита состоится «24» июня 2015 года в 10<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета  
Д 212.204.05 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в  
конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ  
им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.05  
к.х.н., доцент

О.В. Яровая

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Развитие современных химических и нефтехимических технологий тесно связано с внедрением новых эффективных катализаторов, обладающих не только высокой активностью и устойчивостью в условиях длительного воздействия реакционной среды, но и максимально эффективным использованием нанесенной фазы дорогостоящих платиновых металлов.

В последние годы внимание исследователей привлекают нанесенные каталитические системы типа  $Me/CeO_2$  ( $Me = Pt, Pd, Ru$ ), обладающие рядом уникальных структурных и каталитических свойств. Отмечено, что высокая активность и термическая устойчивость данных систем, вероятно, связаны с проявлением эффектов синергизма каталитического действия системы металл-носитель и образованием смешанных оксидных фаз между платиновым металлом и поверхностью церийоксидсодержащего носителя. Образующиеся структуры проявляют ряд необычных наноструктурных эффектов, таких как стабилизация окисленных форм платиновых металлов в восстановительной среде, прямой и обратный перенос кислорода и водорода через границу раздела между носителем и нанесенной фазой (прямой и обратный спillover), активация поверхностных и решеточных атомов кислорода, образование новых типов адсорбционных площадок и активных центров поверхности и др.

Несмотря на большой интерес к наноструктурированным системам типа  $Me/CeO_2$  ( $Me = Pd, Pt, Ru$ ), серьезные экспериментальные сложности исследования объектов нано размера и сложная химическая природа взаимодействий металл-носитель привели к тому, что структура форм взаимодействия в этих системах, их связь с активностью и термической стабильностью нанесенных систем, а также природа их каталитического действия в настоящее время исследованы недостаточно.

В качестве материала-носителя в данной работе была использована сложная оксидная система  $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ , представляющая собой твердый раствор замещения со структурой типа флюорита, исследованный автором ранее, обладающий повышенной каталитической активностью в процессе окисления  $CO$ , высокими значениями кислородной накопительной способности (OSC), а также высокой термической устойчивостью.

Таким образом, исследование наноструктурированных нанесенных систем  $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$  ( $Me = Pt, Pd, Ru$ ), обладающих высокой активностью и широким спектром каталитического действия, с применением самых современных методов физико-химических исследований является актуальной научной задачей, представляющей не только теоретический интерес, но и имеющей большое практическое значение.

**Цель настоящей работы** состояла в исследовании природы и структуры фаз взаимодействия металл-носитель в нанесенных системах типа Me/CeO<sub>2</sub> (Me = Pt, Pd, Ru), полученных с использованием прекурсоров, способствующих наноструктурированию активной фазы, исследовании роли генезиса выбранного прекурсора в формировании структур взаимодействия, а также установлении связи между каталитической активностью полученных катализаторов и свойствами структур взаимодействия, являющихся их активными центрами.

Для достижения этих целей необходимо было решить следующие **задачи**:

**1.** Выбрать тип церийдиоксидсодержащего носителя с развитой дефектной структурой, прекурсоров платиновых металлов и условий, способствующих получению наноструктурированных высокоактивных нанесенных катализаторов, а также провести их синтез.

**2.** Исследовать генезис продуктов взаимодействия синтезированных прекурсоров Pt, Pd, Ru с поверхностью выбранного материала носителя и состояние активного металла на всех стадиях получения образцов катализаторов с использованием современных физико-химических методов.

**3.** Установить присутствие, структуру и размеры образованных поверхностных фаз взаимодействия (ПФВ) при помощи методов исследования наноструктур.

**4.** Изучить каталитическую активность полученных катализаторов на примерах процессов, ключевых для очистки газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания, и установить ее связь со структурами ПФВ.

**Научная новизна** работы сформулирована в виде следующих **положений, которые выносятся на защиту**:

**1.** Впервые исследован процесс взаимодействия ацетилацетонатов Pt(II), Pd(II) и Ru (III) с поверхностью носителя на основе CeO<sub>2</sub>, генезис ацетилацетонатных прекурсоров в процессе синтеза нанесенных каталитических систем и его связь с формированием поверхностных фаз взаимодействия.

**2.** При помощи методов EXAFS и дифференциально-термического анализа установлено наличие взаимодействий ацетилацетонатов с поверхностью церийдиоксидсодержащего носителя, протекающих по механизмам “диссоциативной адсорбции” и “термолиза с обменом протона”.

**3.** Установлено локальное окружение атомов платиновых металлов в составе активных центров катализаторов типа Me/CeO<sub>2</sub> (где Me = Pt, Pd, Ru) на всех стадиях синтеза с применением синхротронного излучения (методы XAFS).

**4.** Впервые проведено ВРЭМ исследование структуры фаз ПФВ в системе типа Pt/CeO<sub>2</sub>. Обнаружено присутствие ПФВ по меньшей мере трех различных типов,

представляющих собой оксидные нанокластеры в поверхностном слое материала носителя.

5. Показано, что каталитическая активность нанесенных систем  $\text{Me}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$  ( $\text{Me} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$ ) находится в прямой зависимости от степени взаимодействия металл – носитель. Предложены объяснения причин синергизма каталитической активности систем металл-носитель, содержащих  $\text{CeO}_2$  и платиновые металлы в реакциях окисления  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , а также реакции восстановления  $\text{NO}_x$  ( $\text{CO} + \text{NO}$ ).

6. Впервые исследованы особенности строения и каталитической активности систем на основе  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$ , проявляющих очень высокую активность в процессе окисления сажи, и обладающих высокой активностью в реакциях окисления  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и восстановления  $\text{NO}_x$ . Показано различие в химической структуре и степени взаимодействия металл-носитель между системой  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  и аналогичными системами на основе  $\text{Pt}$  и  $\text{Pd}$ .

7. На основании данных EXAFS и РФЭС исследований установлено усиление взаимодействий металл-носитель в ряду  $\text{Ru} < \text{Pd} < \text{Pt}$ , объясняющее рост каталитической активности в такой же последовательности.

#### **Практическая значимость работы.**

1. Результаты настоящей работы вносят вклад в формирование научных представлений о протекании каталитических реакций на наноструктурированных платиновых металлах, нанесенных на поверхность церийдиоксидсодержащих носителей, а также представляют один из возможных путей для получения новых высокоактивных катализаторов данного типа.

2. Синтезированные образцы катализаторов с содержанием 0.5, 1.0 и 2% мас.  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$  и  $\text{Ru}$  показали высокую активность в процессах окисления  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , сажи и реакции  $\text{CO} + \text{NO}$ , значительно превышающую активность систем  $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , и могут быть рекомендованы для применения в целом ряде промышленных каталитических процессов.

3. Применение исследованных материалов, содержащих структуры ПФВ, позволяет добиться значительного повышения стойкости катализаторов к действию высокотемпературной газовой среды, а также достичь более высокой удельной активности нанесенной фазы, приводя к снижению затрат на дорогостоящие платиновые металлы.

**Апробация работы.** По материалам работы были представлены доклады на IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием (ХТ 12, Москва, 2012), IX Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии (МКХТ-2013, Москва, 2013), международной научно-практической конференции "Пути решения экологических проблем газовых выбросов

и сточных вод в производстве минеральных удобрений" (НИИУИФ, Москва, 2013), опубликованы тезисы в сборнике трудов "Успехи в химии и химической технологии" (2012, том XXVI, № 8, с.33-37).

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 8 работах, в том числе в 4 статьях в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК, и 4 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 195 страницах машинописного текста, иллюстрирована 56 рисунками и 21 таблицей. Список цитируемой литературы содержит 220 ссылок. Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов и списка цитируемой литературы.

**Вклад автора в разработку проблемы.** Личный вклад автора состоит в разработке экспериментальных методик синтеза оксидного носителя  $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ , ацетилацетонатов Pt(II), Pd(II), Ru(III), методов приготовления высокодисперсных катализаторов Me/ $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$  (Me = Pt, Pd, Ru), содержащих значительное количество ПФВ, и непосредственном проведении указанных синтезов. Автором проведены исследования активности полученных образцов нанесенных катализаторов в реакциях окисления CO,  $\text{CH}_4$ , реакции CO + NO и процессе окисления сажи, разработан методологический подход к анализу и интерпретации результатов исследований.

Автор принимал участие в физико-химических исследованиях наноструктур с использованием оборудования станции СТМ Курчатовского источника синхротронного излучения (методы XAFS), центров электронной микроскопии в МГУ им. Ломоносова и РНЦ "Курчатовский институт" (ПЭМ, ВРЭМ, ЭД и EELS исследования), а также исследовательского центра им. Келдыша (РФЭС измерения), производил обработку полученных результатов, принимал участие в их интерпретации и готовил материалы для публикаций.

## **Основное содержание работы**

### **Введение.**

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, цель исследований, показана научная новизна и практическая значимость исследований.

### **Глава 1. Литературный обзор.**

В литературном обзоре рассмотрены вопросы выбора состава носителя, способствующего высокой каталитической активности нанесенного платинового металла. Представлены структурные свойства  $\text{CeO}_2$  и допированных материалов на его основе, описаны их окислительно-восстановительные свойства, объяснено влияние добавок циркония и РЗЭ на каталитические свойства церийдиоксидсодержащих мате-

риалов. Рассмотрены физико-химические и каталитические особенности нанесенных катализаторов типа  $\text{Me}/\text{CeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$ ) и их перспективные области применения. Особое внимание уделено процессам взаимодействия между диоксидом церия и нанесенным металлом, рассмотрен классический эффект сильного взаимодействия (SMSI), а также структуры смешанных соединений между  $\text{CeO}_2$  и металлами платиновой группы. Представлена информация о применении ацетилацетонатных прекурсоров, их преимуществах при получении высокодисперсных нанесенных фаз катализаторов, а также данные о взаимодействии ацетилацетонатов с поверхностью оксидных носителей. Обзор литературы завершает постановка задач, в которой подробно описан выбор объектов исследования, основные направления работы и методы ее выполнения.

## **Глава 2. Экспериментальная часть.**

В экспериментальной части приводятся: методика синтеза материала носителя  $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ ; методики синтеза ацетилацетонатов  $\text{Pt(II)}$ ,  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Ru(III)}$ ; методика синтеза нанесенных катализаторов  $\text{Me}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$  ( $\text{Me} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$ ).

Представлено краткое описание физико-химических методов исследования использованных в ходе работы. Для диагностики синтезированных образцов применяли методы рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ), дифракции электронов (ДЭ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), синхронного термоанализа (ДСК+ТГА), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), методы тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (ХАФС), а также метод низкотемпературной адсорбции азота. Состав газов в каталитических испытаниях полученных катализаторов определяли методом газовой хроматографии.

## **Глава 3. Основные результаты и их обсуждение.**

### **3.1. Исследования состава и свойств носителя $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ .**

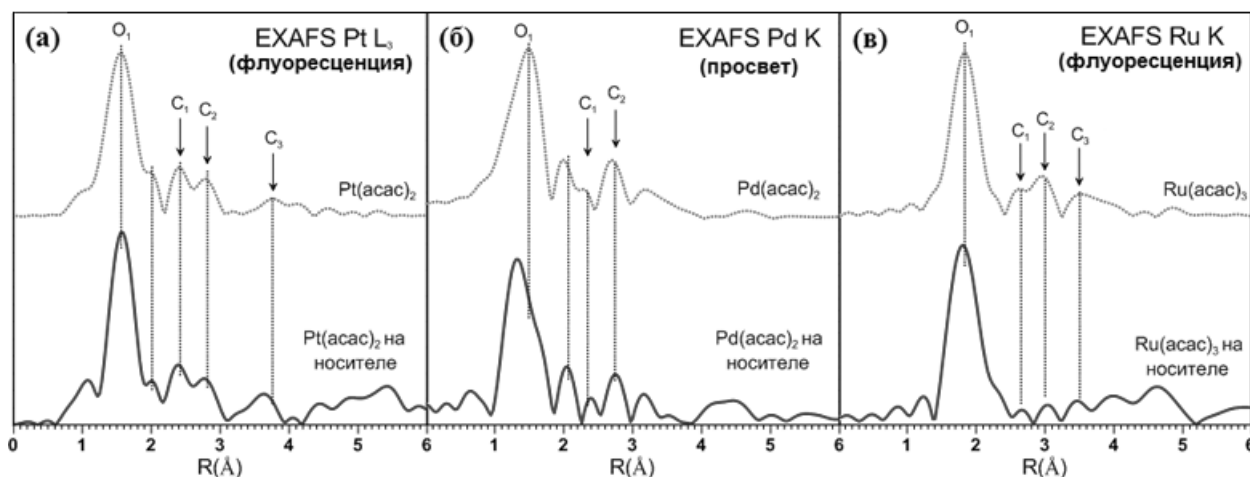
Исследование свойств синтезированного носителя показало, что полученный материал состоит из частиц со средним размером  $\sim 7\text{-}8$  нм, является твердым раствором замещения и обладает флюоритовой (ГЦК) структурой. Поверхность частиц сформирована, в основном, (111), (110), (311) и (100) кристаллографическими плоскостями, удельная поверхность материала составляет  $80 \text{ м}^2/\text{г}$ . Установлено наличие значительного количества ( $\sim 15\%$ ) трехзарядных ионов, основную часть которых составляют ионы  $\text{Pr}^{3+}$ , имеется также и большое количество ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Наличие трехзарядных ионов, а также добавка ионов  $\text{Zr}^{4+}$  приводят к взаимной компенсации изменения параметра решетки, который оказывается близким к величине характерной для чистого  $\text{CeO}_2$ .

### 3.2. Исследование генезиса ацетилацетонатных прекурсоров и предварительные исследования структуры нанесенной фазы готовых катализаторов.

В формировании дисперсности и химического состояния активной фазы катализатора решающую роль играют тип использованного прекурсора и условия его применения. Ацетилацетонатные прекурсоры платиновых металлов, использованные в данной работе, обеспечивают закрепление комплексов на поверхности носителя, что препятствует агломерации частиц в ходе прокаливания и позволяет добиться высочайшей дисперсности нанесенной активной фазы.

Синтез нанесенных катализаторов заключался в нанесении ацетилацетонатных комплексов платиновых металлов из органической среды методом пропитки, термической обработке полученного материала в воздушной среде и последующем высокотемпературном восстановлении образцов в токе водорода. Автором работы производилось исследование состояния платиновых металлов на всех стадиях синтеза от исходных молекул ацетилацетонатов до конечного состояния в составе готовых образцов катализаторов при помощи методов ДСК-ТГА и методов XAFS.

Исследования локального окружения атомов платиновых металлов в составе кристаллических ацетилацетонатов и тех же комплексов, нанесенных на поверхность диоксидцерийсодержащего носителя, методом EXAFS (рис. 1), показало полную аналогию полученных спектров и свидетельствует об отсутствии взаимодействия в процессе пропитки в среде хлористого метилена и последующей сушки на воздухе.

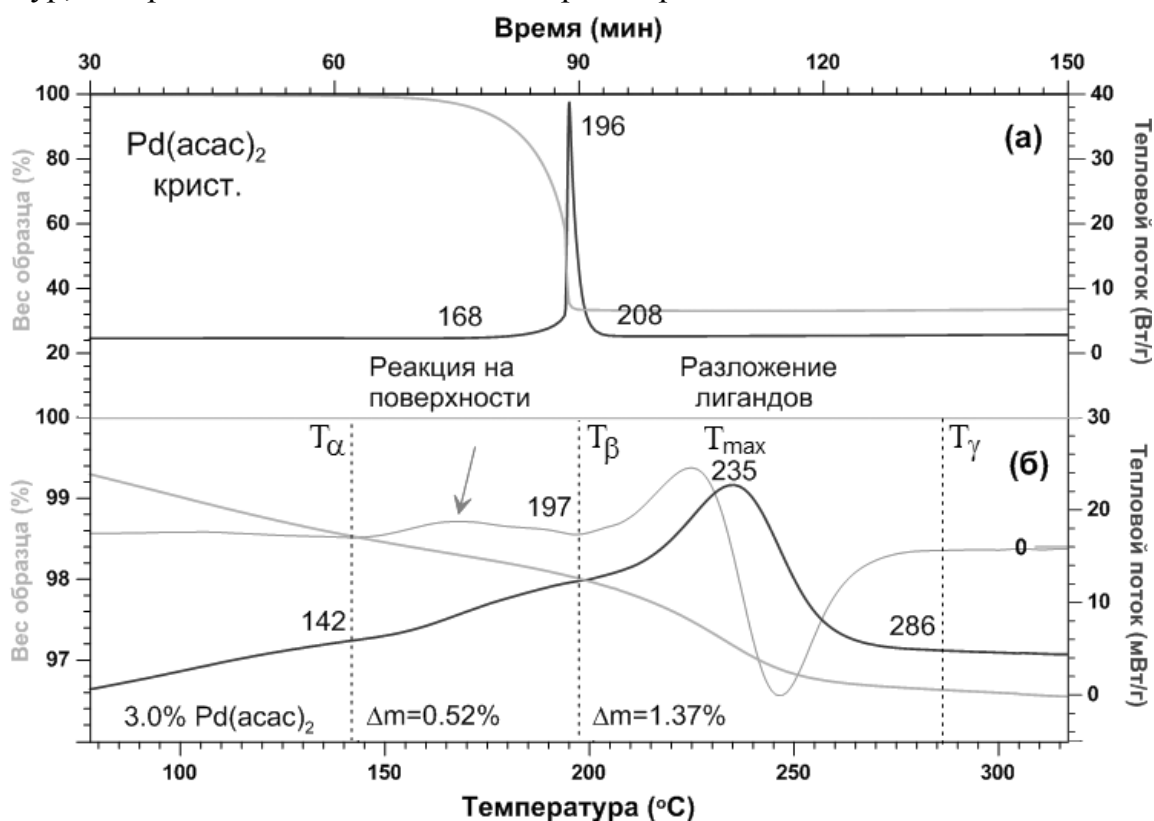


**Рис. 1.** EXAFS спектры ацетилацетонатов Pt(II)-(а), Pd(II)-(б), Ru(III)-(в) до и после нанесения на носитель.

В тоже время дифференциально-термическое исследование образцов нанесенных комплексов при медленном нагревании до температуры 500°C показало, что при температуре около 140°C начинаются процессы взаимодействия с поверхностью, а при температуре выше 200°C наблюдается резкий экзотермический пик, связанный с окислительным термоллизом всех комплексных производных, завершающимся до дос-



тижения температуры в 300°C (рис. 2). Повышение температуры основной стадии разложения, а также потеря массы и тепловые эффекты, наблюдаемые при более низкой температуре, позволяют утверждать о присутствии тех же процессов взаимодействия с поверхностью, которые были описаны для активированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (“диссоциативная адсорбция” и “термолиз с переносом протона”). Анализ полученных дериватограмм позволяет также установить доли ацетилацетонатных комплексов взаимодействующих с поверхностью носителя. Полученные результаты показывают, что на начальной стадии термолиза (т.е до окислительной деструкции ацетилацетонатных лигандов) с поверхностью реагирует не менее 25% нанесенных комплексов, причем реакционная способность последних возрастает от рутения к платине. Дальнейшее нагревание нанесенных комплексов приводит к их полному термическому разложению с образованием оксидных производных платиновых металлов и закрепленных структур, содержащих связь металл-кислород-церий.



**Рис. 2.** ДСК и ТГА кривые эталона  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (а) и того же комплекса, нанесенного на поверхность  $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ , в количестве 3.0% по массе (б) для получения системы с 1.0% Pd. Кривая производной теплового потока показана в виде оранжевой линии; красной стрелкой обозначена область, отвечающая реакции на поверхности.

**Состояние восстановленных катализаторов.** В целях установления состояния активного компонента в образцах катализаторов после восстановления в токе водорода использовались методы дифракции рентгеновских лучей (РФА), дифракции электронов (ДЭ) и метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

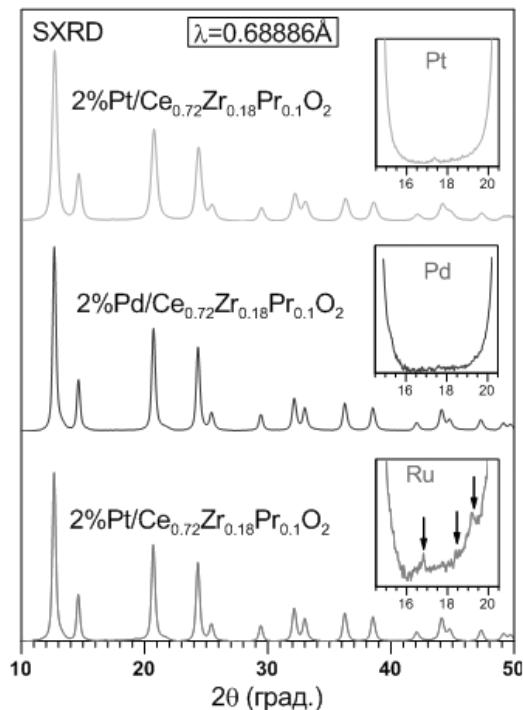
Общехимические соображения о поведении платиновых металлов позволяют предполагать, что длительная высокотемпературная обработка в среде водорода (4ч при 500°C) должна приводить к образованию свободных платиновых металлов. Однако, результаты дифракционных и ПЭМ исследований Pd- и Pt-катализаторов показали отсутствие свободных металлов (см. рис. 3 и рис. 4) и их оксидов. В тоже время,

исследование Ru-систем показало присутствие высокодисперсных частиц металлического рутения (1-2 нм, см. рис. 4-в).

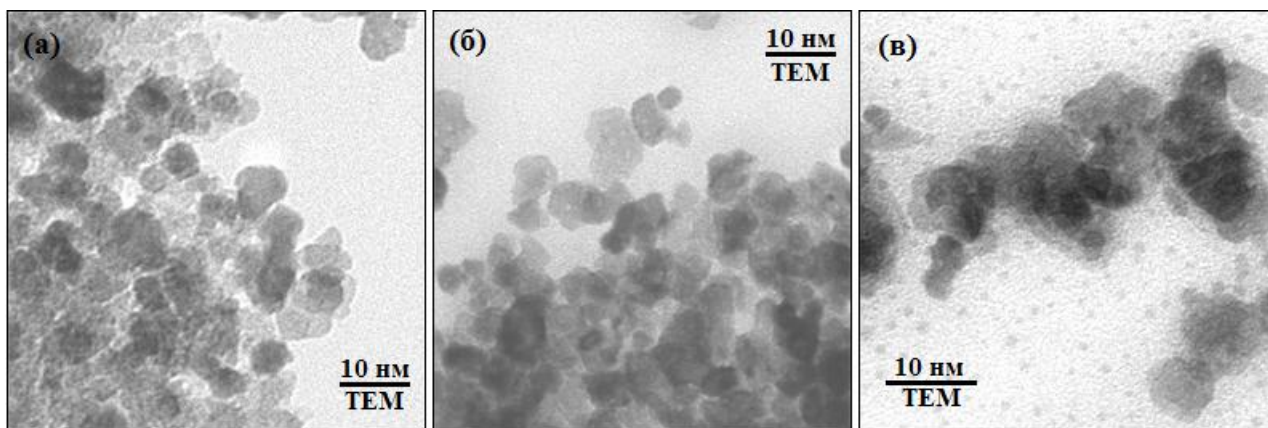
Отсутствие видимых частиц нанесенной фазы в Pt и Pd-системах на снимках ПЭМ, а также отсутствие дифракционного следа даже при достаточно короткой длине волны рентгеновских лучей (0.68Å), могут быть объяснены лишь с позиции образования некристаллических наноструктур, размер которых меньше различимого на придельном увеличении, доступном просвечивающему электронному микроскопу Carl Zeiss LEO 912 AB Omega (т.е менее 1 нм).

Кластерная природа подобных структур и необычное химическое состояние платиновых металлов в их составе не позволяют установить

состояние активного компонента катализаторов при помощи стандартных методов исследования и требуют применения более сложных методов анализа.



**Рис.3.** Рентгеновские дифрактограммы полученных систем.

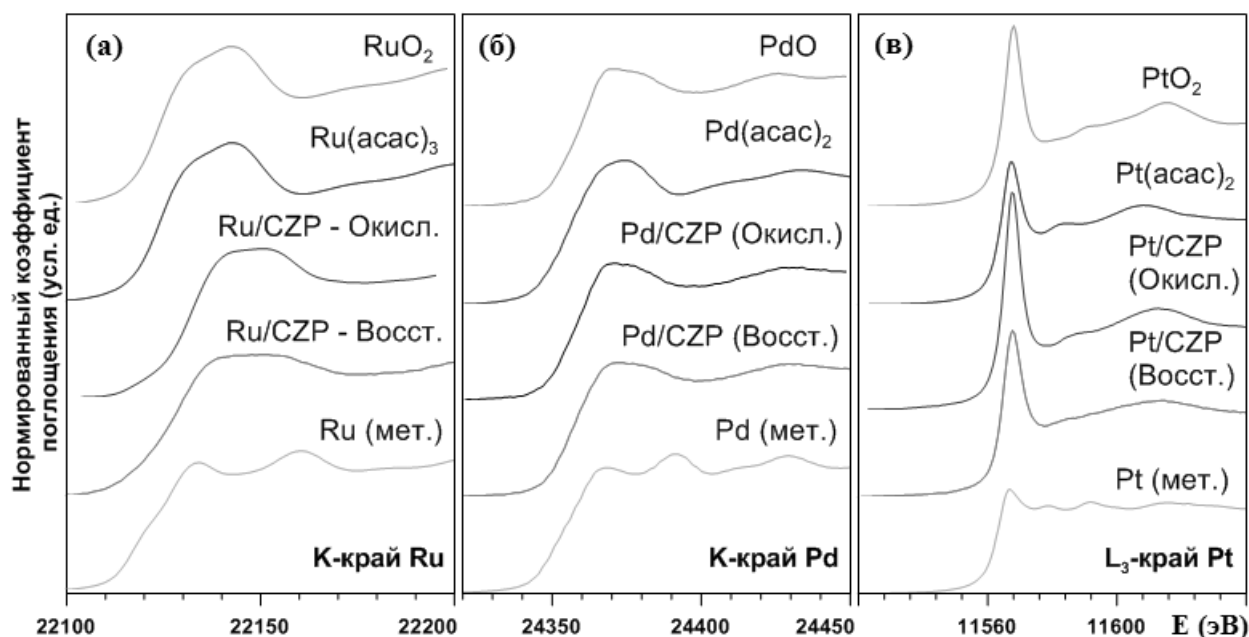


**Рис. 4.** Микрофотографии ПЭМ нанесенных систем 2%Me/Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.18</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, где Me = Pt (а), Pd (б), Ru (в).

### 3.3. Определение химического состояния благородных металлов в составе нанесенного катализатора.

В целях определения химического состояния нанесенных платиновых металлов в поверхностном слое полученных катализаторов использовался метод РФЭС, а для

получения усредненной по объему информации был применен метод XANES. Данные околокраевой рентгеновской абсорбционной спектроскопии для синтезированных нанесенных систем, а также спектры эталонов соответствующих платиновых металлов и их окислов представлены на (рис. 5).



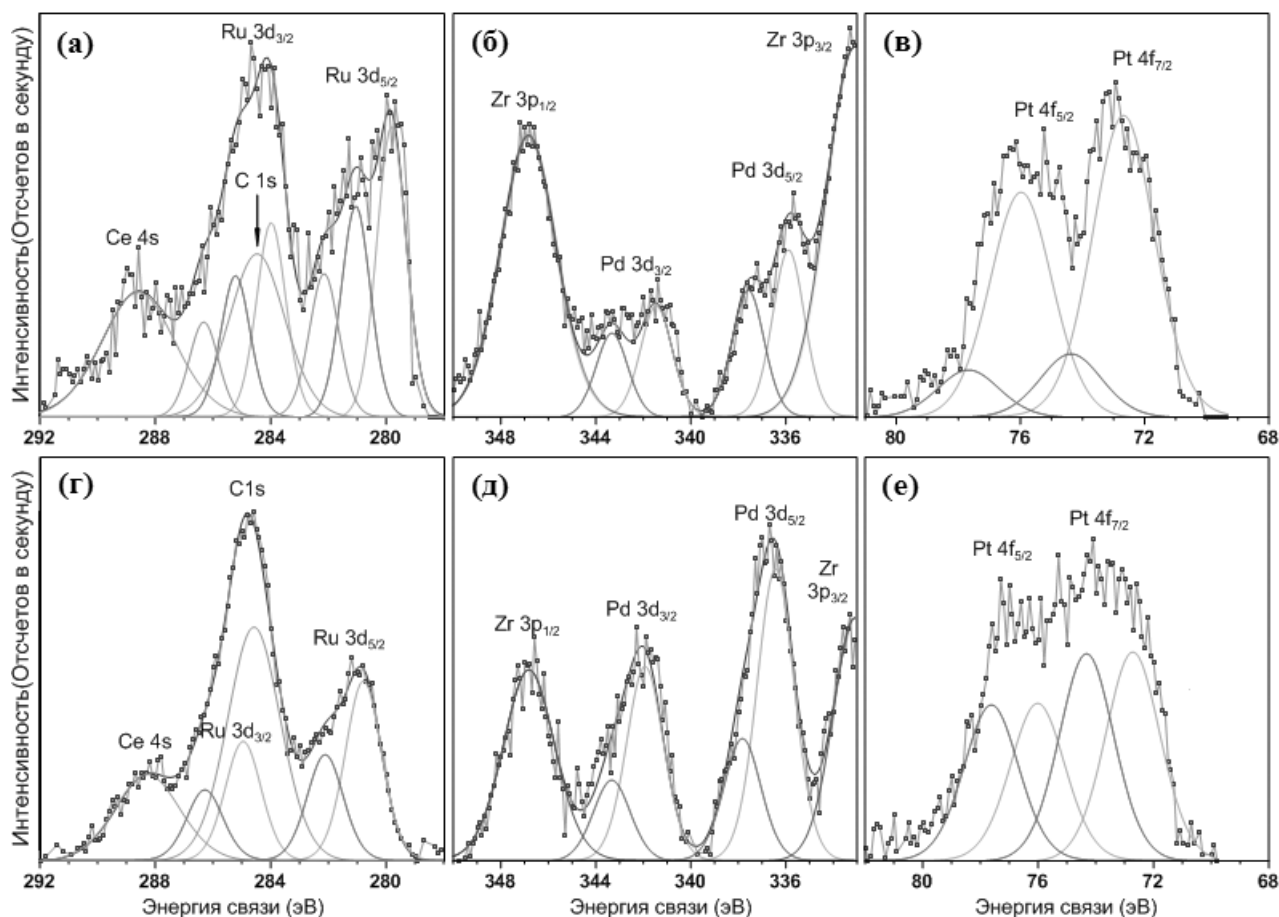
**Рис. 5.** XANES спектры нанесенных систем 2%Me/Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.18</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, где Me = Ru (а), Pd (б), Ru (в), совместно со спектрами эталонных образцов некоторых соединений этих металлов.

**Табл. 1.** Валентное состояние нанесенного компонента 2% систем Me/Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.18</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, где Me = Ru, Pd, Pt, по данным XANES.

Система	Компонент	Эталон	Мол. %	Форм. Состав
2% Ru (окисл.)	Ru <sup>0</sup>	Ru-фольга	7	RuO <sub>1.8</sub>
	Ru <sup>3+</sup>	Ru(acac) <sub>3</sub>	11	
	Ru <sup>4+</sup>	RuO <sub>2</sub>	82	
2% Ru (восст.)	Ru <sup>0</sup>	Ru-фольга	42	RuO <sub>1.1</sub>
	Ru <sup>3+</sup>	Ru(acac) <sub>3</sub>	12	
	Ru <sup>4+</sup>	RuO <sub>2</sub>	46	
2% Pd (окисл.)	Pd <sup>0</sup>	Pd-фольга	4	PdO <sub>0.95</sub>
	Pd <sup>2+</sup>	PdO	96	
2% Pd (восст.)	Pd <sup>0</sup>	Pd-фольга	20	PdO <sub>0.8</sub>
	Pd <sup>2+</sup>	PdO	80	
2% Pt (окисл.)	Pt <sup>4+</sup>	PtO <sub>2</sub>	100	PtO <sub>2</sub>
2% Pt (восст.)	Pt <sup>4+</sup>	PtO <sub>2</sub>	81	PtO <sub>1.6</sub>
	Pt <sup>0</sup>	Pt-фольга	19	

Величина химического сдвига энергии края поглощения, а также особенности кривой сразу за последним, позволяют сделать вывод о том, что подавляющая часть платиновых металлов находится в окисленном состоянии, а их локальное окружение близко к окружению в составе соответствующих оксидов. Результаты моделирования XANES данных представлены в (табл. 1).

К аналогичным выводам приводят и данные РФЭ спектроскопии (рис. 6). Полученные спектры содержат целый ряд спин-орбитальных дублетов, отвечающих окисленным состояниям платиновых металлов, однако, не соответствующих по энергии связи величинам, характерным для эталонов свободных металлов, а также их кристаллических оксидов. Результаты моделирования РФЭ спектров представлены в (табл. 2)



**Рис. 6.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры нанесенных каталитических систем  $2\%Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$  до  $Me = Ru$  (з),  $Pd$  (д),  $Pt$  (е) и после восстановления в токе водорода при  $500^\circ C$  (а, б, в, соответственно).

Моделирование РФЭС и XANES спектров показывает, что, несмотря на длительное высокотемпературное восстановление в токе водорода, большая часть нанесенных металлов, несомненно, остается в окисленном состоянии. Данный факт является убедительным химическим доказательством присутствия сильного взаимодействия нанесенной фазы с материалом носителя и говорит о весьма высокой устойчивости сформированных смешанных оксидных наноструктур. На присутствие последних указывают и необычные энергии связи, занимающие промежуточное положение между соседними валентными состояниями в составе эталонов свободных металлов и их оксидов.

**Табл. 2.** Энергетические платиновых металлов в кат. 2% Me/Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.18</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>.

Система	Компонент	E <sub>св</sub> (эВ)	FWHM	Содержание (%)	Форм. состав.
2% Ru (окисл.)	Ru <sup>4+</sup> (RuO <sub>2</sub> )	280.8-284.9	1.48	62.9	RuO <sub>1.8</sub>
	Ru <sup>3+</sup> (ПОФВ)	282.1-286.3	1.48	37.1	
2% Ru (восст.)	Ru <sup>0</sup> (мет.)	279.8-284.0	1.19	45.0	RuO <sub>1.0</sub>
	Ru <sup>3+</sup> (ПОФВ)	282.1-286.3	1.19	22.2	
	Ru <sup>4+</sup> (RuO <sub>2</sub> )	281.0-285.2	1.19	32.8	
2% Pd (окисл.)	Pd <sup>2+</sup> (PdO)	336.4-341.9	1.84	70.5	PdO <sub>1.0</sub>
	Pd <sup>2+</sup> (ПОФВ)	337.8-343.3	1.84	29.5	
2% Pd (восст.)	Pd <sup>0</sup> (ПВФВ)	335.9-341.4	1.58	56.8	PdO <sub>0.43</sub>
	Pd <sup>2+</sup> (ПОФВ)	337.6-343.3	1.58	43.2	
2% Pt (окисл.)	Pt <sup>2+</sup> (ПОФВ)	72.7-76.0	2.23	51.1	PtO <sub>1.5</sub>
	Pt <sup>4+</sup> (ПОФВ)	74.3-77.6	2.23	48.9	
2% Pt (восст.)	Pt <sup>2+</sup> (ПОФВ)	72.7-76.0	2.36	82.5	PtO <sub>1.2</sub>
	Pt <sup>4+</sup> (ПОФВ)	74.4-77.7	2.36	17.5	

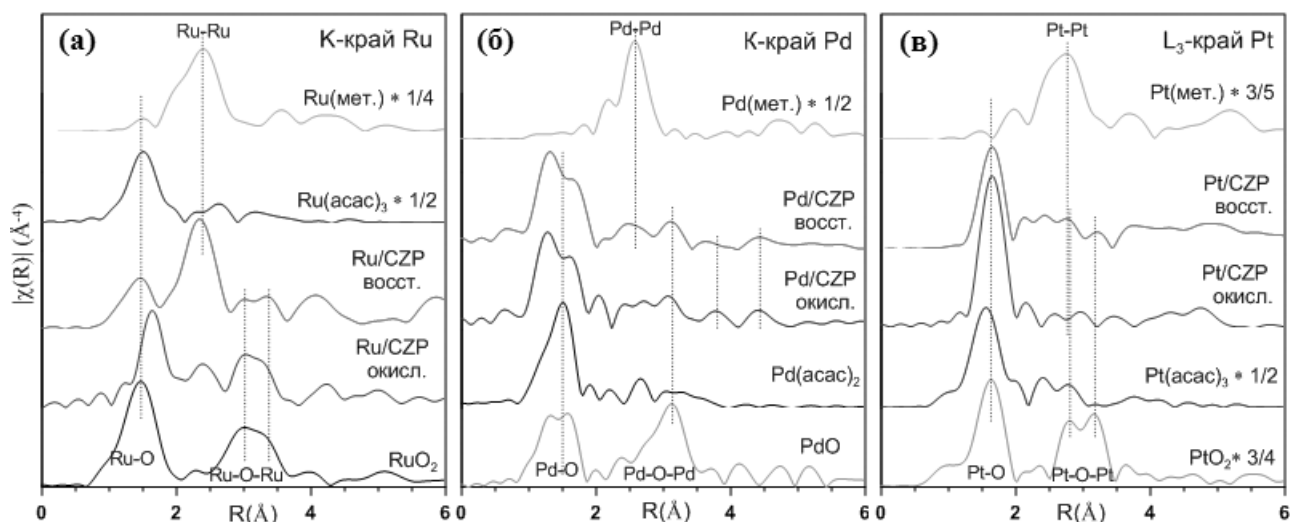
Результаты XANES и РФЭ спектроскопии позволяют говорить о присутствии структур взаимодействия, содержащих двух- и четырехвалентную платину, нуль- и двухвалентный палладий, а также рутений в степенях окисления 3 и 4+. Оценка величин содержания окисленных форм платиновых металлов, позволяет сделать важный вывод об усилении взаимодействия в ряду рутений-палладий-платина, находящемся в полном соответствии с наблюдаемым рядом повышения каталитического действия. Наличие указанной связи позволяет говорить о том, что структуры взаимодействия являются непосредственной причиной наблюдаемой каталитической активности и представляют собой основной вид активных центров синтезированных катализаторов.

### 3.4. Исследование локального окружения атомов платиновых металлов методами EXAFS и ВРЭМ.

Для подтверждения сделанных выводов и уточнения структуры локального окружения атомов платиновых металлов в восстановленных катализаторах использовали метод дальней тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (метод EXAFS), позволяющий фиксировать отражения фотоэлектронов от соседних атомов в составе локального атомного кластера. Полученные спектры показаны на (рис. 7).

Как и следовало ожидать, EXAFS спектры восстановленных катализаторов не соответствуют комбинации эталонных кривых соответствующих оксидов и свободных металлов, но содержат ряд новых максимумов, отвечающих группировкам иной структуры. Исключением является Ru-система, демонстрирующая также максимум, отвечающий наночастицам металлического рутения. Важнейшей особенностью полученных спектров является присутствие четко выраженного рефлекса, отвечающего дистанции металл-кислород, при полном отсутствии максимума металл-кислород-металл, характерного для кристаллических оксидов платиновых металлов, а также отсутствие структурной упорядоченности на дальних дистанциях. Это наблюдение, по-

зволяет утверждать, что платиновые металлы входят в состав некристаллических смешанных оксидных структур взаимодействия с носителем, располагающихся в поверхностном слое исследованного материала (поверхностные фазы взаимодействия или ПФВ).



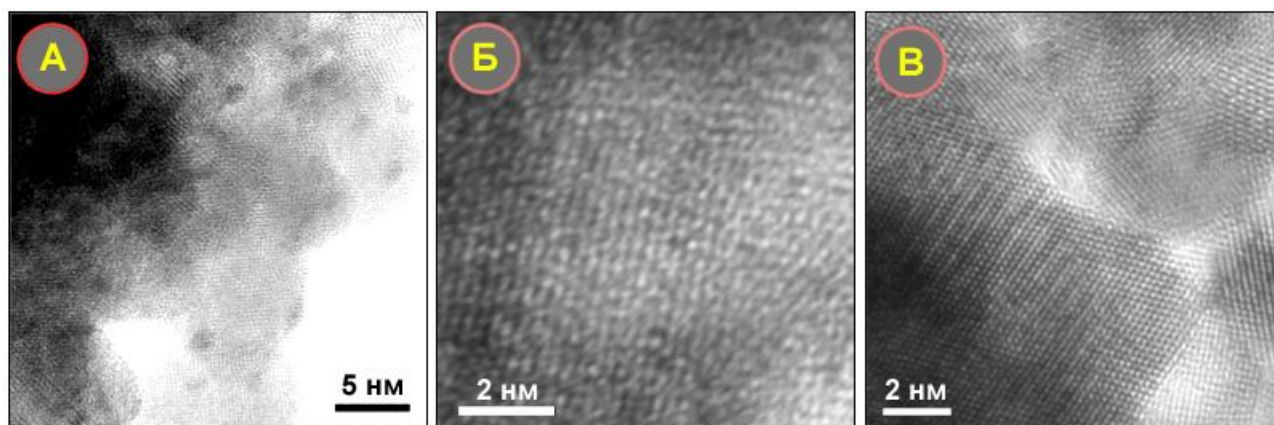
**Рис. 7.** EXAFS спектры нанесенных систем  $2\%Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ , где  $Me = Ru$  (а),  $Pd$  (б),  $Pt$  (в), совместно со спектрами эталонных образцов некоторых соединений этих металлов.

Для непосредственного наблюдения сформированных структур ПФВ был использован метод электронной микроскопии высокого (субангстремного) разрешения (метод ВРЭМ). Ввиду сложности и трудоемкости подобного исследования был исследован лишь 2% Pt катализатор, проявивший самую высокую активность при каталитических испытаниях (см. 3.5). Было проведено тщательное обследование поверхности зерен катализатора в местах хорошего контраста, позволяющего идентифицировать атомные ряды кристаллической решетки и составляющие ее атомы. Особое внимание было уделено (111), (110) граням решетки носителя, составляющим согласно данным дифракционных исследований (см. 3.1) подавляющую часть его поверхности.

На (рис. 8-а) представлена область, содержащая (100) грани исследуемого катализатора на основе твердого раствора  $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ , обладающего флюоритовой (ГЦК) решеткой (см. 3.1). На поверхности этой грани, обладающей весьма высокой избыточной поверхностной энергией, видны плоские округлые нанокластеры, образующие контакт Pt-O-Ce, очевидно, представляющие собой фазы ПФВ “адсорбционного” типа. Кластеры представляют собой группировки оксидных производных платины, вероятно, образующие монослой на поверхности материала носителя. Средний линейный размер этих структур составляет величину порядка 1 нм.

На (рис. 8-б) представлена поверхность стабильной (111) грани носителя, содержащей отдельные затемненные атомы (платина) в составе рядов, формируемых слоями кристаллической решетки. Присутствие платины в составе наблюдаемой по-

верхности было подтверждено при помощи локального рентгенофлуоресцентного (EDX) спектра.



**Рис. 8.** ВРЭМ изображения поверхностных форм взаимодействия (ПФВ) в составе нанесенного катализатора 2% Pt/Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.18</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>. Пояснения в тексте.

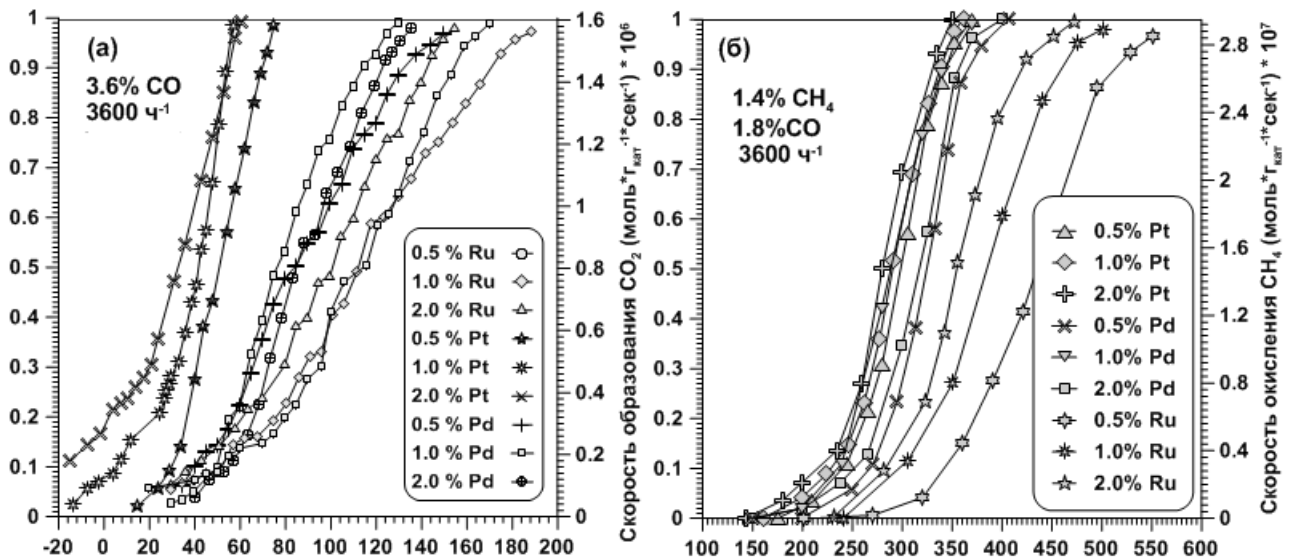
Вероятно, наблюдаемая структура представляет собой “классический” тип ПФВ в виде поверхностных твердых растворов замещения. Атомы платины, входящие в состав поверхностного твердого раствора типа Pt<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, инкорпорированы беспорядочно, однако, как правило, не приближаются друг к другу на дистанцию менее 1.5-2 нм.

Третий тип наблюдаемых структур взаимодействия представлен на (рис. 8-в), демонстрирующим второй распространенный стабильный тип поверхности материала носителя – грань (110). На снимке наблюдаются характерные террасы перестроенной поверхности, описанные в работах нескольких других авторов, исследовавших наноструктурированные системы типа Pd/CeO<sub>2</sub>. Этот тип структур ПФВ содержит ряды из группировок [PtO<sub>4</sub>], обладающих характерным для Pt<sup>2+</sup> видом координации типа плоский квадрат с КЧ=4.

### **3.5. Исследование каталитических свойств нанесенных катализаторов.**

Каталитические испытания синтезированных образцов катализаторов в процессах окисления CO, CH<sub>4</sub>, сажи и реакции восстановления NO (CO + NO) показали весьма высокую активность полученных катализаторов во всех исследованных процессах. Активность катализаторов находится на уровне лучших нанесенных систем, описанных в литературных источниках и особенно высока в реакции окисления метана. Результаты исследования каталитической активности в некоторых из указанных реакций показаны на рис. 9.

В соответствии с теоретическими представлениями, каталитическая активность полученных материалов возрастает при увеличении количества нанесенной фазы, однако, имеются отклонения от указанной зависимости, которые могут быть объяснены различием химического состояния активной фазы, связанным с различной степенью покрытия поверхности носителя и интенсивностью взаимодействия металл-носитель.



**Рис. 9.** Каталитическая активность нанесенных катализаторов  $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$  в процессах окисления  $CO$  (а) и окисления  $CH_4$  (б). По оси ординат отложена степень превращения, по оси абсцисс – температура ( $^{\circ}C$ ).

Найдено, что каталитическая активность в процессах окисления  $CO$ , метана и реакции  $CO+NO$  возрастает в последовательности, соответствующей ряду увеличения содержания поверхностных форм взаимодействия металл-носитель:  $Ru < Pd < Pt$ . Наличие указанных закономерностей говорит о том, что эффект взаимодействия металл-носитель играет центральную роль в формировании каталитических свойства синтезированных нанесенных систем  $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$  ( $Me=Pt, Pd, Ru$ ).

Наноструктурированные нанесенные системы вида  $Me/CeO_2$  ( $Me=Pt, Pd, Ru$ ) обладают рядом уникальных свойств, таких как ярко выраженные микроскопические диффузионные процессы (прямой и обратный спilloвер кислорода и водорода), активация решеточного кислорода в материале носителя и др. Низкий энергетический барьер изоструктурных переходов  $Se^{4+} \leftrightarrow Se^{3+}$  и быстрая диффузия решеточного кислорода в составе материала носителя совместно с легкостью преодоления межфазовой границы  $Me/CeO_2$  ( $Me = Pt, Pd, Ru$ ) кислородом решетки приводят к формированию механизма каталитического акта, соответствующего стадийному механизму Марса - Ван Кревелена, доказанного, например, для наноструктурированных систем  $Pd/CeO_2$ . Данный механизм включает в себя совместное участие нанесенной активной фазы и кислорода из состава кристаллической решетки материала носителя и является причиной синергизма каталитической активности системы металл-носитель в полученных нанесенных катализаторах.

### Выводы.

1. Определены условия, необходимые для получения наноструктурированных нанесенных катализаторов  $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$  ( $Me=Pt, Pd, Ru$ ), содержащих значительные количества структур взаимодействия между нанесенным компонентом и носителем, с использованием ацетилацетонатных прекурсоров платиновых металлов, и предложены методы их синтеза.



2. Установлена последовательность превращений ацетилацетонатных прекурсоров и их связь с образованием структур взаимодействия металл – носитель (фаз ПФВ). Показано, что основной стадией, определяющей вид и количество образующихся структур ПФВ, является стадия термоллиза, в процессе которого осуществляется химическое взаимодействие с материалом носителя, протекающее преимущественно по механизмам “термоллиза с переносом протона” и “диссоциативной адсорбции”. Оба процесса взаимодействия протекают до достижения температуры окислительного термоллиза лигандов (~200°C) и приводят к закреплению комплексов на поверхности с образованием контакта Me-O-Ce. Дальнейшее нагревание при доступе кислорода воздуха (~500°C) приводит к формированию оксидных фаз ПФВ и кристаллических оксидов платиновых металлов.

3. Исследование химического состояния активного компонента готовых катализаторов показало, что высокотемпературная обработка в токе водорода (2-4ч, 500°C) не приводит к полному восстановлению нанесенной фазы, большая часть нанесенного компонента сохраняет ионный (окисленный) характер. Сравнение состояния нанесенной фазы в составе окисленных и восстановленных образцов показало, что обработка в токе водорода приводит к восстановлению кристаллических оксидов, но не приводит к разрушению оксидных фаз ПФВ, стабилизированных контактом Me-O-Ce. Найдено, что содержание фаз ПФВ в составе восстановленных катализаторов находится в прямой связи с долей ацетилацетонатов, вступивших во взаимодействие с поверхностью на стадии термоллиза в воздушной среде.

4. Исследование строения фаз ПФВ в 2% Pt-катализаторе с помощью метода ВРЭМ показало наличие, по меньшей мере, трех видов структур сильного взаимодействия, представляющих собой смешанные оксидные наноструктуры в поверхностном слое материала носителя.

5. Показана высокая каталитическая активность синтезированных образцов в процессах окисления CO и CH<sub>4</sub> и усиление активности в ряду Ru < Pd < Pt, соответствующем ряду увеличения содержания структур ПФВ, установленному по результатам РФЭС и XAFS исследований. Отмеченное выше соответствие является убедительным доказательством того, что структуры ПФВ являются причиной высокой каталитической активности систем Me/Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.18</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (Me=Pt, Pd, Ru), являясь основным типом их активных центров. Результаты проведенных исследований указывают на следующий валентный состав нанесенных металлов в составе восстановленных 2% систем Me/Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.18</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (по данным XANES): Me = Ru – 42% Ru<sup>0</sup>, 12% Ru<sup>3+</sup> и 46% Ru<sup>4+</sup>; Me = Pd – 19% Pd<sup>0</sup>, 81% Pd<sup>2+</sup>; Me = Pt – 63% Pt<sup>4+</sup> и 37% Pt<sup>2+</sup>, что соответствует усилению взаимодействия в ряду Ru < Pd < Pt.

6. Исследованные катализаторы, содержащие структуры ПФВ, представляют значительный практический интерес для процессов очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания (окисление CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, сажи, восстановление NO<sub>x</sub>), а также целого ряда других важных каталитических процессов (конверсия CO водяным паром,

сухой реформинг метана в синтез газ, влажное окисление органических веществ, процесс Дайкона, гидрирование, дегидрирование и др.). Эксплуатация эффектов взаимодействия позволяет достичь повышенной удельной активности нанесенной фазы и сократить затраты на дорогостоящие платиновые металлы.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Малютин А.В., Михайличенко А.И., Зубавичус Я.В., Мурзин В.Ю., Кошкин А.Г., Соколов И.В. Эффект взаимодействия металл-носитель в катализаторах  $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$  ( $Me = Ru, Pd, Pt$ ) и их активность в реакциях окисления  $CO$  и  $CH_4$  // Кинетика и катализ, 2015, №1, с. 97-114.

2. Малютин А.В., Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И., Зубавичус Я.В., Мурзин В.Ю., Кошкин А.Г., Дьяконов В.А., Филатов Е.Н., Конькова Т.В. Каталитическое окисление сажи в условиях “слабого” контакта в присутствии  $M/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ , где  $M$  – Платина, Палладий, Рутений // Катализ в промышленности, 2014, №1, с. 32-40.

3. Малютин А.В., Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И., Аветисов И.Х., Кошкин А.Г., Конькова Т.В. Каталитическая активность нанодисперсных твердых растворов  $M_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$ , где  $M$ -Редкоземельный металл, в реакции окисления монооксида углерода // Катализ в промышленности, 2013, № 3, с. 54-59.

4. Малютин А.В., Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Наноструктурированные катализаторы для очистки газовых сред от монооксида углерода // Экология и промышленность России, июль 2012г, с. 25-27.

5. Малютин А.В., Кошкин А.Г., Зубавичус Я.В., Мурзин В.Ю., Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов углерода (II), азота (II) и сажи на  $M/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ , где  $M$  –  $Pt, Pd, Ru$  // Материалы международной научно-практической конференции: «Пути решения экологических проблем газовых выбросов и сточных вод в производстве минеральных удобрений», НИИУ-ИФ, 21 мая 2013г, с. 120-127.

6. Малютин А.В., Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И., Зубавичус Я.В., Мурзин В.Ю., Кошкин А.Г., Дьяконов В.Я., Филатов Е.А. Детоксикация сажи на нанокристаллическом катализаторе  $M/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ , где  $M$ -Платина, Палладий, Рутений // Успехи в химии и химической технологии, 2013, том XXVII, №7, с.112-116.

7. Малютин А.В., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Михайличенко А.И., Аветисов И.Х. Синтез и каталитические свойства твердого раствора  $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ , модифицированного оксидами РЗЭ, в реакции детоксикации монооксида углерода // Успехи в химии и химической технологии, 2012, том XXVI, № 8, с.33-37.

8. Малютин А.В., Клеусов Б.С., Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И. Влияние добавок редкоземельных оксидов  $REO_x$  ( $RE = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm$ ) на свойства твердого раствора  $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  // Успехи в химии и химической технологии, 2011, том XXV, № 8, с.46-49.