

ГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им.

Д.И. Менделеева

Кафедра технологии неорганических веществ

На правах рукописи

Малютин Александр Владимирович

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

Специальность 05.16.08 – Нанотехнология и наноматериалы

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: д.х.н. А.И. Михайличенко

Москва – 2014

Оглавление

Список сокращений и обозначений.....	4
Введение	7
1. Литературный обзор.....	10
1.1. Диоксид церия как носитель.....	10
1.1.1. Физико-химические свойства диоксида церия.....	10
1.1.2. Окислительно-восстановительные свойства поверхностных и глубинных слоев решетки диоксида церия.....	13
1.1.3. Квантовая природа дефектов в оксидах церия.....	15
1.1.4. Кислородная накопительная способность (OSC) и каталитическое действие диоксида церия.....	21
1.1.5. Модификация диоксида церия добавкой ионов циркония.....	24
1.1.6. Влияние добавок других редкоземельных ионов.....	27
1.2. Взаимодействие металл-носитель.....	32
1.2.1. Взаимодействие металл-носитель в системах Me/CeO ₂	32
1.2.2. Фазы взаимодействия в системе Pd/CeO ₂	37
1.2.3. Фазы взаимодействия в системе Pt/CeO ₂	42
1.2.4. Фазы взаимодействия в системе Ru/CeO ₂	44
1.3. Перспективные области применения систем Me/CeO ₂ (Me=Pt,Pd,Ru).....	46
1.3.1. Применение диоксида церия в катализе.....	46
1.3.2. Применение в трехфункциональных (TWC) катализаторах.....	47
1.3.3. Применение в катализаторах очистки дизельных выбросов (DOC).....	49
1.3.4. Применение в составе каталитических сажевых фильтров (CSF).....	51
1.3.5. Другие области применения катализаторов Me/CeO ₂ (Me=Pt,Pd,Ru).....	52
1.4. Ацетилацетонатные прекурсоры платиновых металлов.....	53
1.4.1. Влияние метода синтеза на свойства нанесенных катализаторов.....	53
1.4.2. Преимущества ацетилацетонатных прекурсоров.....	56
1.4.3. Обзор методов получения ацетилацетонатов Pt (II), Pd (II), Ru(III).....	57
1.4.4. Взаимодействие ацетилацетонатов с поверхностью носителей.....	59
1.5. Заключение литературного обзора.....	63
1.6. Постановка задач диссертационного исследования.....	67
2. Экспериментальная часть.....	71

2.1. Получение катализаторов и их прекурсоров.....	71
2.1.1. Получение ацетилацетонатов Pt (II), Pd (II) и Ru (III).....	71
2.1.2. Получение твердого раствора $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ методом соосаждения.....	78
2.1.3. Получение нанесенных катализаторов (Pt,Pd,Ru)/ $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	78
2.2. Физико-химические методы исследования.....	79
2.2.1. Описание общих методов исследования.....	79
2.2.2. Методы исследования с помощью синхротронного излучения.....	82
2.2.3. Методики каталитических испытаний.....	84
3. Результаты и их обсуждение.....	86
3.1. Исследование состава и свойств носителя $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	86
3.1.1. Дифракция рентгеновских лучей и дифракция электронов.....	86
3.1.2. Низкотемпературная адсорбция азота.	89
3.1.3. Просвечивающая электронная микроскопия.....	90
3.1.4. EELS спектроскопия.....	91
3.1.5. XANES спектроскопия.	94
3.1.6. Выводы о структуре носителя $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	97
3.2. Исследование генезиса ацетилацетонатных прекурсоров и предварительные исследования структуры нанесенной фазы готовых катализаторов.....	98
3.2.1. Пропитка носителя раствором прекурсора в хлористом метиле.	99
3.2.2. Исследование термического разложения нанесенных ацетилацетонатов в воздушной среде.....	102
3.2.3. Исследование состояния катализаторов после восстановления в токе водорода.	113
3.3. Определение химического состояния благородных металлов в составе нанесенного катализатора.....	119
3.3.1. Данные XANES исследований.....	119
3.3.2. Данные РФЭС исследований.....	123
3.3.3. Выводы по химическому состоянию нанесенных металлов.....	131
3.4. Исследование локального окружения атомов платиновых металлов.....	132
3.4.1. EXAFS исследование системы 2%Ru/ $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	133
3.4.2. EXAFS исследование системы 2%Pt/ $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	137
3.4.3. EXAFS исследование системы 2%Pd/ $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	139
3.4.4. Выводы EXAFS исследований.....	143
3.4.5. Исследование катализатора 2%Pt/ $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ методом ВРЭМ.	143
3.5. О генезисе прекурсора в процессе синтеза нанесенных катализаторов.	147
3.6. Исследование каталитических свойств синтезированных катализаторов.....	150

3.6.1. Результаты каталитических испытаний.....	150
3.6.2. Сравнение активности синтезированных катализаторов с литературными данными по системам Me/Al ₂ O ₃ и Me/CeO ₂ (где Me=Pt,Pd,Ru).....	157
3.6.3. О природе активных центров в системах Me/Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ (где Me= Pt,Pd,Ru)..	163
3.6.4. О применении синтезированных систем в процессах каталитической очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания.	170
4. Выводы.....	173
5. Список литературы.....	177

Список сокращений и обозначений

Русские сокращения

ВРЭМ	Электронная микроскопия высокого разрешения
ГПУ	Гексагональная плотная упаковка
ГЦК	Гранецентрированная кубическая
ДТА	Дифференциально-термический анализ
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТГ	Дифференциальная термо гравиметрия
ДЭ	Дифракция электронов
ОКР	Область когерентного рассеяния
КПУ	Кубическая плотная упаковка
ПВФВ	Поверхностная восстановленная форма взаимодействия
ПОФВ	Поверхностная окисленная форма взаимодействия
ПФВ	Поверхностная форма взаимодействия
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
РФА	Рентгенофазовый анализ
РФЛА	Рентгенофлуоресцентный анализ
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СХПЭЭ	Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов
ТГА	Термогравиметрический анализ
ТПВ	Термопрограммированное восстановление

Английские сокращения

CSF	Catalyzed soot filter – сажевый фильтр с каталитическим покрытием
DOC	Diesel oxidation catalyst – окислительный дизельный катализатор
EELS	Electron energy loss spectroscopy – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ).
ELNES	Electron loss near edge structure – тонкая структура поглощения энергии электронов в околосредовой области.
EXAFS	Extended X-Ray absorption fine structure – протяженная тонкая структура рентгеновского поглощения.
FWHM	Full width half maximum – ширина пика на половине максимума
HREM	High resolution electron microscopy – электронная микроскопия высокого разрешения (ВРЭМ).
OSC	Oxygen Storage Capacity – кислородная накопительная способность
Pt(acac) ₂	Platinum(II) acetylacetonate – ацетилацетонат платины(II)
Pd(acac) ₂	Palladium(II) acetylacetonate – ацетилацетонат палладия(II)
Ru(acac) ₃	Ruthenium(III) acetylacetonate – ацетилацетонат рутения(III)
SMSI	Strong metal support interaction – сильное взаимодействие металл- носитель
TEM	Transmission electron microscopy – просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).
TWC	Three way catalysts – трехфункциональные катализаторы
XAFS	X-Ray absorption fine structure – тонкая структура поглощения рентгеновских лучей.
XANES	X-Ray absorption near edge structure – тонкая структура рентгеновского поглощения в околосредовой области.
XPS	X-Ray photoelectron spectroscopy – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).
XRD	X-Ray diffraction – дифракция рентгеновских лучей, рентгенофазовый анализ (РФА).

Введение

Развитие современных технологий в химической и нефтехимической отраслях промышленности тесно связано с использованием современных наноструктурированных катализаторов, обладающих новыми свойствами, высокой каталитической активностью, термостабильностью, небольшими расходами дорогостоящих благородных металлов, используемых для их приготовления.

К числу наиболее перспективных новых катализаторов относятся гетерогенные металл-церийоксидсодержащие системы. Основными активными компонентами в таких катализаторах являются, преимущественно, высокодисперсные металлы платиновой группы, нанесенные на церийсодержащие носители, проявляющие сильное химическое взаимодействие между нанесенной фазой и носителем с образованием на поверхности новых фаз, способствующих стабилизации активного металла в высокодисперсном состоянии и повышению каталитической активности.

Нанесенные катализаторы Me/CeO₂ (Me=Pt,Pd,Ru) обладают высокой каталитической активностью в широком спектре процессов, важных для современной химической и нефтехимической технологии, включая процессы: TWC катализа, очистки дизельных выбросов, низкотемпературного окисления CO, окисления углеводородов и метана, восстановления и окисления NO_x, окисления сажи, синтеза аммиака, синтеза и разложения метанола, конверсии CO водяным паром (процесс WGSR), "сухого реформинга" метана в синтез-газ с помощью CO₂, метанировании диоксида углерода, процессах конверсии метана в жидкие углеводородные топлива (GTL процессы), каталитической очистки сточных вод, влажного окисления органических веществ в жидкой фазе, процессах гидрирования и дегидрирования и др.

Благодаря сильному взаимодействию металл-носитель, проявлению синергетического эффекта, а также, вероятно, и образованию новых типов активных центров, катализаторы демонстрируют высокую каталитическую активность в процессах окисления CO, CH₄ и сажи, обладают высокой устойчивостью в высокотемпературной окислительной среде и среде окислительно-восстановительного

характера, что делает их привлекательными для систем каталитической очистки выбросов дизельных двигателей, а также трехфункциональных (TWC) катализаторов.

Зависимость между свойствами нанесенных систем и состоянием взаимодействия металл-носитель обусловили большой теоретический и практический интерес к исследованию природы взаимодействия металл-носитель и его роли в формировании высокой каталитической активности в системах благородный металл-церийоксидсодержащий носитель и вызвали к жизни широкий круг исследований по применению этих систем в процессах очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания и множеству других процессов химической и нефтехимической технологии. Сегодня исследованием данного вопроса занимаются во многих ведущих странах мира, а также крупных компаниях-производителях автотранспорта и химических концернах.

В отечественных исследованиях вопросы усиления каталитических свойств катализаторов за счет проявления эффекта сильного взаимодействия нанесенного платинового металла с поверхностью носителя исследованы еще недостаточно. Сведения о влиянии таких эффектов синергетического взаимодействия на каталитическую активность носят пока не полный, а зачастую и противоречивый характер.

Эффективность и стоимость каталитических систем на основе металлов платиновой группы связана с корректным выбором типа активного компонента катализатора, материала носителя и методов синтеза, определяющих степень диспергирования металла и состояние активных центров в составе нанесенной каталитической системы. Увеличение активности катализаторов может быть достигнуто путем подбора материала носителя, способствующего диспергированию нанесенных металлических частиц, обладающего собственной каталитической активностью, а также проявляющим взаимодействие с нанесенным компонентом, создавая синергетический эффект.

Высокая стоимость и ограниченные запасы редких металлов платиновой группы обуславливают продолжение поиска и изучения новых структурных ком-

бинаций носителя с активным компонентом, обеспечивающих повышение активности в разрабатываемых технологических процессах, процессах нейтрализации токсичных компонентов выбросов и эффективную стабилизацию активных центров катализатора в условиях реакционной среды. Определение природы и генезиса активных центров катализатора представляет собой трудную задачу, которая, однако, может быть решена с помощью современных методов исследования, позволяющих контролировать дизайн катализатора на атомарном уровне.

Недостаточно изучены в настоящее время и причины уникальных свойств некоторых нанесенных систем типа Me/CeO_2 , механизмы влияния условий их синтеза, а также влияния вида прекурсора платинового металла на формирование каталитической активности получаемых катализаторов. Методы формирования наноразмерных частиц благородных металлов путем разложения металлсодержащих прекурсоров ацетилацетонатного типа в нашей стране не изучались вовсе.

Особый интерес представляет также сравнение характера взаимодействия различных благородных металлов с церийсодержащим носителем, сравнительный анализ образующихся катионных поверхностных форм и влияние их на каталитическую активность синтезированных с использованием ацетилацетонатных прекурсоров катализаторов. К тому же данные о получении и исследовании рутений-церийоксидсодержащих систем в отечественной и зарубежной литературе, практически, отсутствуют.

Аргументы, приведенные выше, показывают высокую теоретическую и практическую значимость продолжения исследований указанных каталитических систем в целях установления методологии получения высокоактивных нанесенных катализаторов нового типа, имеющих широкие перспективы применения в процессах химической и нефтехимической технологий, а также эффективной очистки газовых и твердых выбросов двигателей внутреннего сгорания.

1. Литературный обзор.

Каталитические системы на основе CeO_2 являются весьма сложным типом катализаторов, практически не находящие применения в чистом виде, ввиду недостаточной термической стойкости чистой двуокиси и ее сравнительно низкой каталитической активности. В тоже время, в отличие от многих типичных материалов-носителей, проявляющих химическую и каталитическую инертность, диоксид церия является активным материалом ввиду ряда особенностей его структуры и химической природы атомов церия. В данном обзоре рассмотрены важнейшие структурные и химические особенности как чистого диоксида и допированных материалов на его основе, так и комплекс физико-химических явлений, связанных с получением высокоактивных нанесенных катализаторов на его основе. Особое внимание уделено вопросу применения ацетилацетонатных прекурсоров платиновых металлов, используемых для получения нанесенной фазы Pt, Pd и Ru систем, исследованных в данной работе.

1.1. Диоксид церия как носитель.

1.1.1. Физико-химические свойства диоксида церия.

Содержание церия в земной коре составляет $6,8 \cdot 10^{-3}$ % мас.[1] и он встречается почти во всех редкоземельных минералах. В природе CeO_2 встречается в виде минерала церианита. Важнейшим для технологии церия минералом является монацитовый песок, представляющий собой смесь фосфатов церия, лантана, иттрия, и содержащий примеси оксидов титана, циркония, кремния и др. Запасы церия оцениваются в $40 \cdot 10^6$ т [1].

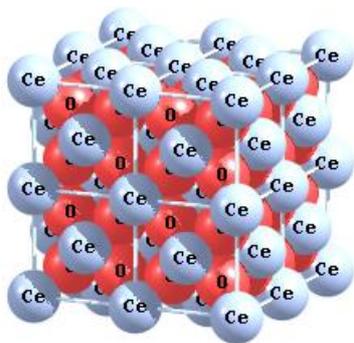


Рис.1. Решетка CeO_2 .

CeO_2 - белый с желтым оттенком (иногда, бледно-лимонно-желтого цвета), плотный кристаллический порошок. Разница в оттенках зависит от размеров зерен осадка. Часто CeO_2 бывает окрашен в цвет от желтого до темно-оранжевого, который усиливается при нагревании из-за присутствия следов празеодима

или от окрашенных полиморфных форм[2]. Различные оттенки окраски двуокиси церия так же объясняются наличием различных примесей: неодима, железа и др. [3].

CeO_2 имеет структуру типа флюорита, состоящую из атомов церия, упакованных в кубическую гранцентрированную решетку со всеми тетрагональными пустотами, заполненными кислородом (рис. 1 и рис. 2). Координационное число иона Ce^{4+} по кислороду равно 8 [4,5]. Структура кристаллов принадлежит к пространственной группе $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [5,6]. Постоянная решетки $a=0,5400\text{-}0,5419$ нм[3], 5.411 \AA [7].

Особенность структуры флюорита состоит в том, что она обеспечивает высокую устойчивость катионной подрешетки даже в условиях, когда кислородная матрица существенно изменяется. Удаление одного атома анионной упаковки не влияет ни на гранцентрированное расположение катионов, ни на координацию оставшихся анионов. Анионный дефицит приводит лишь к понижению координационного числа отдельных атомов металла. Для сохранения общей нейтральности соединения суммарная валентность катионов должна понизиться. Таким образом, в зависимости от числа анионных вакансий флюорит можно описать общей формулой MO_{2-x} [8].

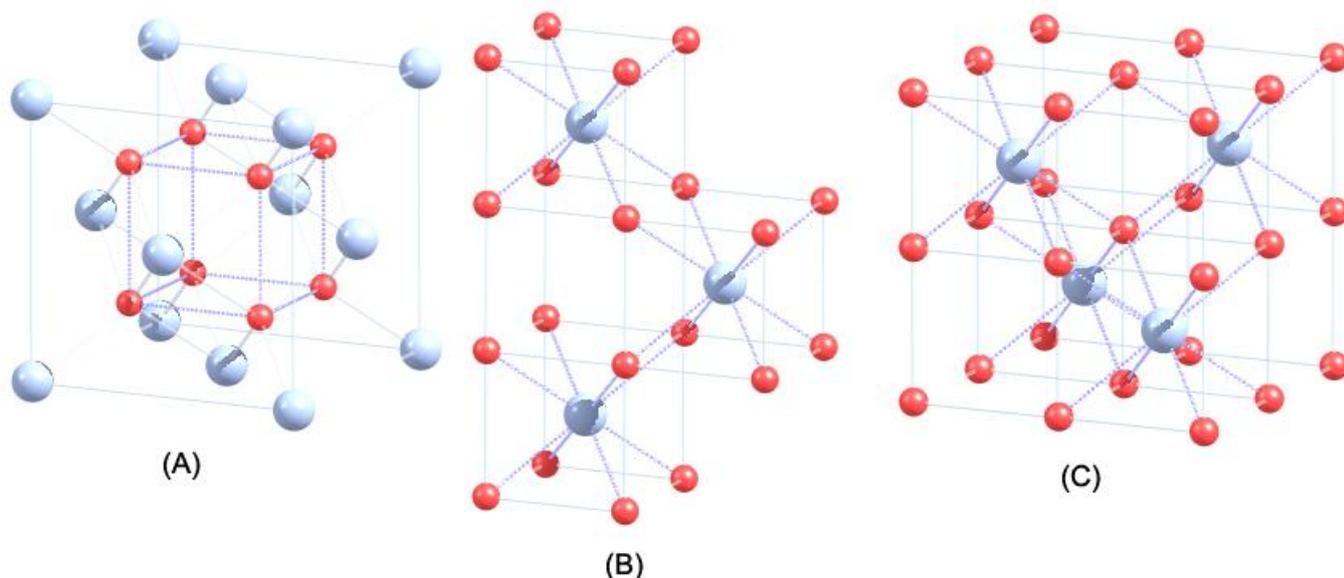


Рис. 2. Кристаллическая структура CeO_2 : (А) структурная ячейка как плотно упакованная кубическая (КПУ) матрица из атомов церия, (В) и (С) та же самая структура в виде примитивной кубической матрицы из атомов кислорода.

Структура флюорита устойчива лишь при соотношении радиусов катиона и аниона $r_k/r_a > 0.732$, тогда как в CeO_2 это соотношение значительно меньше. Поскольку стабильность рассматриваемой структуры указывает на наличие катиона большего размера, можно полагать, что в структуре наряду с Ce^{4+} имеется некоторое количество катионов Ce^{3+} , ионный радиус которых по Белову—Бокию составляет $1,02 \text{ \AA}$ [9]. Присутствие Ce^{3+} и приводит, в свою очередь, к появлению анионных вакансий (CeO_{2-x}) [8].

Таблица 1. Основные физико-химические свойства диоксида церия.

Свойство	Значение
Молекулярный вес	172.12
Твердость по минералогической шкале	6
Ионный радиус Ce^{4+}	$0,88 \text{ \AA}$ [9]; $0,92 \text{ \AA}$ [10]; $0,94 \text{ \AA}$ [11]
Потенциал ионизации	5,47 эВ [4].
Температура плавления	2400°C [12].
Плотность	$7,132 \text{ г/см}^3$ [12].
Теплота образования	$\Delta H_{f,298}^0 = -1090,35 \text{ кДж/моль}$ [13].
Теплоемкость при постоянном давлении	$C_{p,298}^0 = 61,63 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ [13]
Энергия Гиббса образования	$\Delta G_{f,298}^0 = -1026,5 \text{ кДж/моль}$ [13]
Стандартная энтропия	$S_{298}^0 = 62,30 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ [13].
Электронная конфигурация церия	$4f^2 5d^0 6s^2$ [5]

Двуокись церия формально является чисто ионным соединением, состоящим из ионов Ce^{4+} и O^{2-} , даже на поверхности. При нагревании в вакууме, а также при восстановлении водородом, либо СО при умеренных температурах из нее относительно легко образуются нестехиометрические оксиды CeO_{2-x} ($0 < x < 0.5$) [8]. Преобладающими дефектами, ответственными за нестехиометрию CeO_2 и его поведение как полупроводника n-типа, являются кислородные вакансии. При частичном удалении кислорода в структуре CeO_2 возникают вакансии O^- , остальные электроны могут быть локализованы в полосе проводимости или распределены среди нескольких катионов $\text{Ce}^{\delta+}$, окружая их так, что создается вакансия O^- , либо

они локализуются на Ce^{4+} , формируя Ce^{3+} [8]. Таким образом, структура CeO_2 не претерпевая каких либо изменений, может аккумулировать большую часть кислородных вакансий.

Электрические свойства диоксида церия зависят от стехиометрического состава оксида. Чистый от примесей CeO_2 при комнатной температуре является диэлектриком, однако с повышением температуры на воздухе он теряет кислород, становясь дефектным, и его электрическое сопротивление сильно уменьшается. Примеси, особенно оксиды щелочноземельных элементов, значительно увеличивают электронную проводимость оксида церия, изменяя природу проводимости [3]. Важнейшие физико-химические характеристики CeO_2 представлены в табл. 1.

1.1.2. Окислительно-восстановительные свойства поверхностных и глубинных слоев решетки диоксида церия.

Известно, что поверхностный кислород в диоксиде церия обладает значительно большей мобильностью, чем в других распространенных оксидах, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и ZrO_2 [14]. Эти мобильные поверхностные кислородные площадки могут быть легко восстановлены в мягких условиях с образованием нестехиометрических фаз диоксида церия [15,16,17]. Ионы Ce^{3+} играют роль центров дефектообразования, а нейтральность заряда поддерживается путем образования вакансий в кислородной подрешетке [18,19].

Диоксид церия сохраняет флюоритовую (ГЦК) структуру при восстановлении вплоть до температуры в 600°C . Восстановленная форма диоксида церия может быть полностью окислена путем выдержки на воздухе при комнатной температуре. Столь легкая доступность решеточного кислорода при сохранении структуры решетки нашла широкое применение в ряду каталитических процессов, относящихся к процессам окисления [2,20-22]. Окислительно-восстановительные свойства диоксида церия исследовались при помощи различных методов, однако, наиболее продуктивным и широко используемым для цериевых материалов оказался метод термопрограммированного восстановления (ТПВ) [18]. Восстановление диоксида церия протекает в 2 стадии (см. рис. 3).

Первая область лежит в пределах 300-600°C и имеет T_{\max} около 517°C, вторая лежит при 700-1000°C и имеет T_{\max} около 830°C. Наличие этих двух областей отвечают восстановлению поверхности и восстановлению глубинных слоев материала, соответственно [4,18,20].

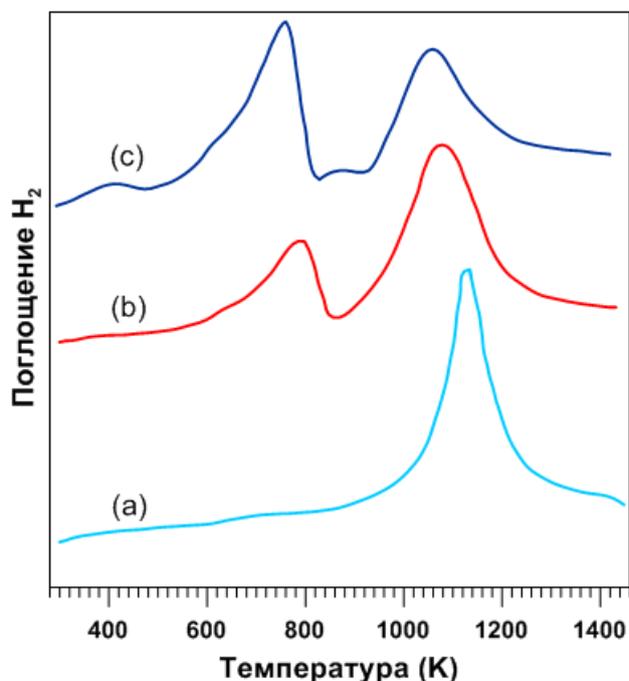


Рис. 3. Профили ТПВ для образцов CeO_2 с различной удельной поверхностью, (a) 1.5, (b) 30 и (c) 130 m^2/g [18].

поглощения водорода с ростом удельной поверхности материала в области низких температур.

Обнаружено, что эта зависимость имеет линейный характер [15]. Для мелкокристаллического диоксида церия можно ожидать наличие разнообразных поверхностных граничных кислородных ионов. Мелкие кристаллиты могут содержать ионы O^{2-} в различных положениях и с различными координационными числами. Так например, оксидная поверхность может содержать нерегулярности типа ступенек, углов и других образований, обнажающих O^{2-} ионы с различными координационными числами. Разнообразие и заселенность таких поверхностей ионами O^{2-} может возрастать с повышением удельной поверхности материала.

На основании данных ТПВ, а также результатов, полученных рядом других методов [4,15,23], была предложена модель восстановления диоксида церия [24].

Более высокая подвижность поверхностных ионов кислорода облегчает восстановление глубинных слоев материала. Координационно ненасыщенные замыкающие поверхностные ионы кислорода могут быть легко удалены в области низких температур, однако, глубинные ионы кислорода требуют переноса к поверхности материала перед восстановлением, что возможно лишь при восстановлении при сравнительно более высоких температурах. Другим важным аспектом, хорошо заметным по рис. 3, является увеличение

Модель содержит 4 шага: 1) диссоциацию хемосорбированного водорода с образованием гидроксильной группы; 2) образование анионных вакансий и восстановление соседствующих ионов Ce^{4+} ; 3) десорбцию воды путем рекомбинации водорода и гидроксильной группы; 4) диффузию поверхностных анионных вакансий в глубинные слои материала. Кинетическая модель схематически представлена на [рис. 4](#).

Начало процесса восстановления очень чувствительно к удельной поверхности диоксида церия ([рис. 3](#)). Восстановление глубинных слоев начинается только после полного восстановления поверхностных площадок. Восстановление поверхностных слоев CeO_2 было изучено методом инфракрасной (ИК) спектроскопии [23]. На поверхности церия обнаружилось образование нескольких типов гидроксильных групп, отличающихся координационной

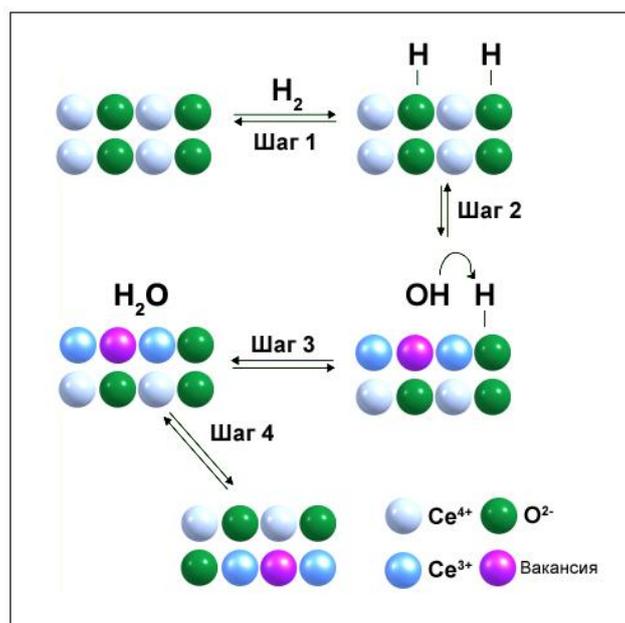


Рис. 4. Кинетическая модель механизма восстановления CeO_2 .

сферой, причем относительные интенсивности соответствующих пиков зависят от способа получения исследуемого материала. Интенсивность полос ОН групп увеличивается с повышением температуры восстановления до температуры в 400°C . При более высоких температурах полосы исчезают ввиду десорбции воды и образования анионных вакансий на поверхности.

1.1.3. Квантовая природа дефектов в оксидах церия. [25]

Церий – первый элемент периодической таблицы с частично занятой f – орбиталью. Его уникальная электронная структура определяется сильным местным электростатическим отталкиванием (так называемый потенциал Хаббарда). Указанный эффект приводит к появлению некоторых замечательных особенно-

стей атома церия, таких как возможность изоструктурного перехода $\gamma \rightarrow \alpha$: при достижении критической величины давления объем структурной ячейки претерпевает коллапс, сохраняя при этом гранецентрированную кубическую решетку.

Современные модели этого явления объясняют такое поведение церия делокализацией (металлизацией) 4f электрона под действием давления. Это означает, что α фаза церия может рассматриваться как фаза, в которой 4f электрон является частью валентного состояния, в то время как в γ фазе он находится в локализованном состоянии атомного остова атома церия. Таким образом, для α состояния характерно металлическое связывание при помощи четырех валентных электронов, в то время как в γ состоянии их имеется лишь три, что и приводит к столь резкому изменению объема. В этом отношении переход $\gamma \rightarrow \alpha$ является валентным переходом, который, тем не менее, значительно отличается от предлагаемого классической концепцией изменения валентности.

В работе [25] производилось моделирование такого перехода при помощи стандартного метода квантовой химии – теории функционала плотности (DFT). При моделировании принималась модель локализации электрона, согласно которой в состоянии α – электрон 4f был частью валентного состояния, а в состоянии γ он считался частью атомного остова (локализованного у ядра атома) и не участвовал в образовании валентного состояния. Такое описание церия оказалось одинаково хорошо применимым и к соединениям церия, в частности, оксиду CeO_2 , в котором церий имеет наиболее окисленное, четырехвалентное состояние и Ce_2O_3 , в котором церий находится в трехвалентном состоянии – крайней форме восстановления, характерной, например, для систем обладающих кислородной накопительной способностью (OSC).

Структура обеих окисей была исследована при помощи квантово-механической теории функционала плотности (DFT). В качестве модельной для CeO_2 принимали флюоритную структуру, для Ce_2O_3 , в качестве модели, принималась простейшая гексагональная форма. Результаты расчетов показали, что принятие 4f электрона за обычный валентный позволяет достичь хорошего соответ-

ствия с электронной структурой и свойствами основного состояния CeO_2 , в то время как принятие 4f электрона как локализованной части атомного остова позволяет получить хорошее соответствие с магнитными и электронными спектрами Ce_2O_3 и свойствами его основного состояния. Столь хорошее совпадение вычисленных и измеренных свойств двух оксидов церия с теоретической моделью подтвердило предположение о локализации и делокализации 4f электрона при переходе от CeO_2 к Ce_2O_3 и позволило предложить общую структурную ячейку для обоих оксидов.

Кубическая решетка Ce_2O_3 (рис. 5-а), которая является конечной формой восстановления двуоксида церия, может быть построена из восьми структурных ячеек CeO_2 с добавлением 25% кислородных вакансий, расположенных обычным способом (рис. 5-б). Было отмечено, что добавление или удаление кислородных атомов приводит к минимальной реорганизации скелета из подрешетки атомов церия. Это структурное свойство обеспечивает необыкновенную легкость протекания обратимых окислительно-восстановительных процессов на оксидах церия.

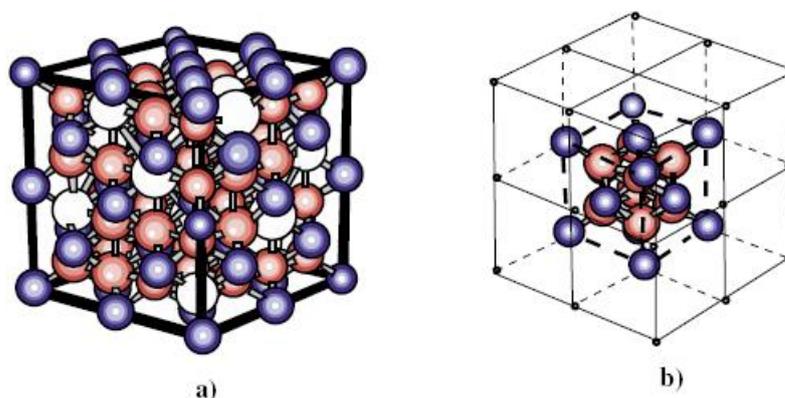


Рис. 5. Ячейки кубической кристаллической решетки Ce_2O_3 (а) и CeO_2 (б). Кубический структурный элемент Ce_2O_3 может быть составлен из восьми структурных элементов ячейки CeO_2 путем увеличения их объема на 3% и удаления 25% атомов кислорода вдоль четырех не пересекающихся $\langle 111 \rangle$ диагоналей. Синие, красные и белые сферы обозначают, соответственно, атомы церия, атомы кислорода и кислородные вакансии.

Расчеты, проведенные в работе [25], показали, что процесс локализации f электрона в атомный остов атома церия должен сопровождаться 10% увеличением объема по сравнению с объемом, полученным при расчете на валентный f

электрон. Иными словами, имея ввиду атомы церия, можно считать, что окислительно-восстановительный переход является изоструктурным превращением с 10% изменением объема. В тоже время известно, что $\gamma \rightarrow \alpha$ переход в чистом церию приводит к 16% изменению объема. Это указывает на то, что механизм окислительно-восстановительного превращения $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$ включает в себя не только локализацию электрона в остов атома церия, но и одновременное образование кислородных вакансий.

Расчеты, проведенные с целью выявления энергетических барьеров образования кислородных вакансий в окиси церия, показали, что этот барьер значительно различается в зависимости от положения образуемой вакансии. Так, например, образованию вакансии в чистом CeO_2 соответствует энергетический барьер в 4.55 эВ (рис. 6-а), в то время как на образование вакансии рядом с двумя трехвалентными атомами церия, встроенными в ту же решетку, требуется преодоление барьера величиной всего в 0.26 эВ (рис. 6-б). Если представить, что все атомы церия в решетке CeO_2 находятся в 3-х валентном состоянии, то энергия образования вакансий становится отрицательной (-0.84 эВ), что доказывает неустойчивость структур типа Ce_3O_2 .

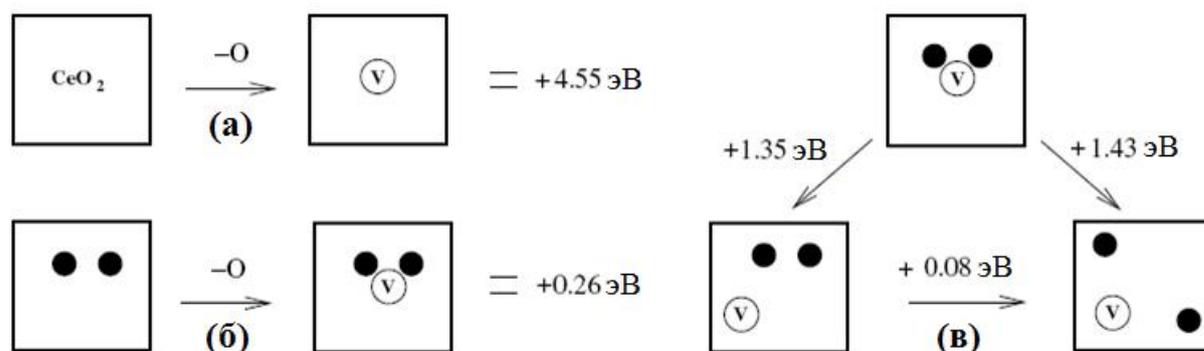


Рис. 6. Энергии образования кислородных вакансий в CeO_2 в зависимости от положения соседних трехзарядных ионов.

Удаление пары Ce^{3+} от вакансии в ее шестую координационную оболочку требует энергетической затраты в 1.35 эВ (рис. 6-в), в то время как разрыв пары атомов Ce^{3+} с их удалением друг от друга и от вакансии требует уже 1.43 эВ. Простой разрыв пары атомов Ce^{3+} , окруженных матрицей CeO_2 , требует всего 0.08 эВ. Совокупность этих фактов показывает, что присутствие двух трехвалентных ато-

мов церия сильно облегчает процесс образования кислородных вакансий в кристаллах CeO_2 , причем наиболее выгодным положением для их образования является положение рядом с двумя атомами Ce^{3+} .

Очевидно, что на микроскопическом уровне удаление кислородных атомов возможно за счет способности атома церия легко и резко менять свою электронную конфигурацию, подстраиваясь под окружающую его среду. Указанный процесс образования вакансий тесно связан с квантовым эффектом локализации / дelokализации 4f электрона атома церия и является основой кислородной емкости оксида церия.

В идеальной решетке CeO_2 каждый атом кислорода расположен в центре тетраэдра, окруженного четырьмя атомами церия. Валентный (p-слой) кислорода содержит 2 дополнительных электрона, предоставленных ему атомом церия. При удалении из решетки атома кислорода последний оставляет эту пару электронов и она занимает соответствующую наименьшей энергии свободную оболочку атома церия (f-слой). В соответствии со сказанным выше, локализация этих электронов в атомный остов церия приводит к существенному выигрышу в энергии, что и приводит к локализации этих электронов во внутреннюю оболочку двух ближайших атомов церия. Этот процесс схематически представлен на [рис. 7](#).

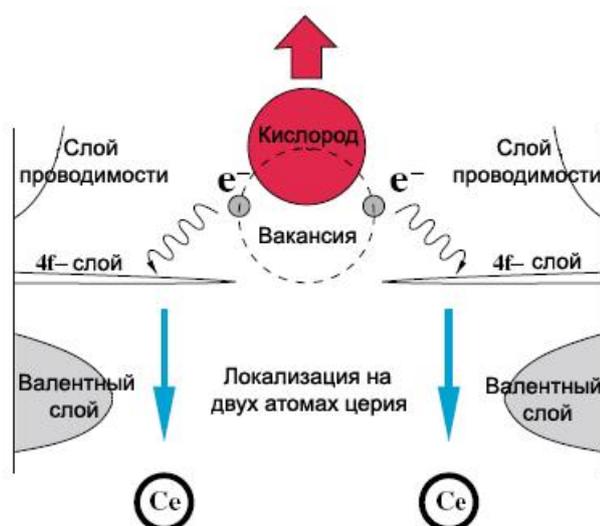


Рис. 7. Процесс образования кислородной вакансии в оксиде церия. Атом кислорода покидает позицию решетки, оставляя 2 электрона, которые локализуются в атомном остове атома церия, осуществляя переход из состояния Ce^{4+} в состояние Ce^{3+} .

Таким образом, можно ожидать, что добавление 25% кислородных вакансий в ячейку, состоящую из восьми структурных ячеек CeO_2 , одновременно с локализацией 4f электронов в атомные остовы атомов церия приведет к характерному состоянию кубического Ce_2O_3 . С целью уяснить положения вакансий в основном состоянии указанной решетки, была проведена численная симуляция этого процесса с использованием большого количества (>2000) атомов со случайно выбранной конфигурацией и начальной температурой около 5000К.

Найденная кривая зависимости энергии от температуры демонстрирует ясный фазовый переход первого порядка при температуре около 2400К, что согласуется с температурой плавления Ce_2O_3 (2483К). Полученная структура оказалась в точности совпадающей с кубической структурой Ce_2O_3 с расположением вакансий вдоль непересекающейся полосы во всех четырех $\langle 111 \rangle$ направлениях (рис. 5-а). Дальнейшее охлаждение не приводит к каким либо изменениям структуры.

Таким образом, получена ясная и адекватная картина механизма превращения CeO_2 в Ce_2O_3 . В восстановительных условиях атомы кислорода покидают поверхность, образуя площадки вакансий, процесс образования которых существенно облегчен переходом двух электронов в ловушки атомных остовов двух атомов церия. Когда атом кислорода диффузно приближается к поверхности (т.е когда вакансия движется в глубину кристалла), два электрона переходят в атомный остов у ближайших к вакансии атомов церия, при исчезновении вакансии они вновь переходят в f-слой, связывающий атомы церия с кислородом.

Весь процесс образования восстановленных оксидов может быть представлен как образование, миграция и упорядочивание виртуальных комплексов вакансий Ce^{3+} , что согласуется с известным свойством оксидов церия и особенно оксида церия с добавкой катионов Sm^{3+} и La^{3+} - быстрой ионной диффузией, используемой в так называемых быстрых проводниках ионов (твердых электролитах).

Указанные выше процессы являются обратимыми и меняют свое направление в зависимости от наличия избытка или недостатка кислорода, показывая, что способность оксидов церия накапливать и выделять кислород является ярким

примером электронного квантового процесса непосредственно проявляющего себя в современных экологических приложениях.

1.1.4. Кислородная накопительная способность (OSC) и каталитическое действие диоксида церия.

Как уже отмечалось, особый интерес к двуокиси церия, как к основе катализаторов различных процессов окисления и восстановления, связан с его уникальной способностью легко накапливать и отдавать кислород в зависимости от состава контактирующей газовой среды.

Так например, при использовании смешанных оксидов церия в качестве катализаторов реакции окисления CO, при прохождении смеси богатой кислородом, часть последнего захватывается с вхождением в состав решетки катализатора за счет перехода части ионов трехвалентного церия в четырехвалентное состояние. Если же состав проходящей смеси становится бедным кислородом, катализатор освобождается от связанного кислорода, используя его для участия в реакции окисления, при этом часть четырехвалентных ионов церия переходит обратно в трехвалентное состояние.

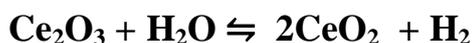
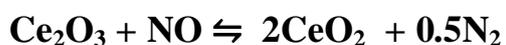
Такое поведение смесей на основе оксидов церия является уникальным среди других оксидных систем - смесь оксидов церия является своего рода емкостью для хранения связанного кислорода. Емкость систем на основе диоксида церия характеризуется так называемой кислородной накопительной способностью (**OSC** - Oxygen Storage Capacity), которая определяется как количество кислорода, поглощаемое (выделяемое) единицей массы оксидного материала (например, в моль/г). Для измерения кислородной емкости оксидных материалов традиционно используется метод температурно программируемого восстановления (ТПВ) водородом, CO или углеводородами, а также методы изотопного обмена $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ и весовой методы.

Способность накапливать кислород особенно важна для катализаторов работающих в условиях быстро меняющегося состава смеси и широко используется, например, в каталитических нейтрализаторах выхлопного газа бензиновых двига-

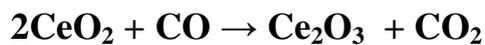
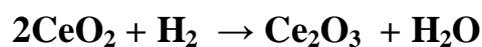
телей, осуществляющих процесс трехфункционального (TWC) катализа, заключающегося в одновременном окислении трех основных вредных компонентов выхлопного газа – CO, NO и остатков углеводородов.

Диоксид церия способен к ряду реакций обмена кислорода с молекулами газов, входящих в состав выхлопов бензиновых двигателей, характеризующихся циклической (с частотой порядка 1 Гц) сменой состава выбрасываемой смеси. В зависимости от состава отходящей газовой смеси протекают следующие окислительно-восстановительные процессы:

В условиях избытка кислорода:



В условиях недостатка кислорода:

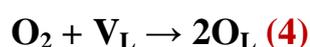
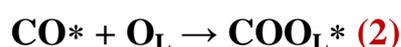
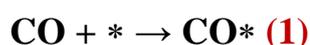


Роль диоксида церия, а также материалов на его основе в составе TWC катализаторов сводится к расширению рабочего окна соотношений воздух-топливо (A/F) при сохранении эффективности конверсии всех токсикантов. Легкость структурных переходов от чистой CeO_2 к промежуточным фазам типа CeO_{2-x} (где $0 < x < 0.5$) в прямом (выделение кислорода) и обратном направлениях (накопление кислорода) в сочетании с высокой мобильностью кислородной подрешетки позволяют существенно расширить область эффективной работы катализатора. При работе в среде с недостатком кислорода, часть кислорода решетки высвобождается для участия в процессе окисления токсикантов, в то время как переход к смеси богатой кислородом приводит к восполнению потерь и регенерации катализатора.

Таким образом, кислородная накопительная способность (OSC), является важным свойством церийсодержащих катализаторов, находится в прямой взаимосвязи с числом структурных дефектов в составе решетки диоксида церия и определяет скорость диффузии кислородных дефектов, а также быструю ионную проводимость диоксида церия.

В работах, посвященных изучению каталитической активности диоксида церия, показано, что окисление CO на CeO_2 протекает по стадийному механизму

Марса Ван Кревелена [26]. Согласно этому механизму окись церия участвует в окислительно-восстановительном цикле, в начальной стадии которого происходит восстановление CeO_2 под действием CO , с последующим окислением восстановленных фаз под действием кислорода газовой смеси. Основные стадии этого процесса могут быть представлены следующими уравнениями:



В представленных выше уравнениях символ (*) обозначает адсорбционные центры на поверхности диоксида церия, тот же символ, стоящий у соединения, указывает на то, что оно находится в адсорбированном состоянии. “ O_L ” и “ V_L ” обозначают, соответственно, атомы кислорода решетки и кислородные вакансии.

Начальной стадией цикла является адсорбция молекул CO на поверхности катализатора (уравнение 1), за которой следует реакция с кислородом решетки, приводящая к образованию промежуточного соединения (уравнение 2). Десорбция образовавшегося интермедиата приводит к освобождению адсорбционных центров, образованию углекислого газа и кислородных вакансий (уравнение 3).

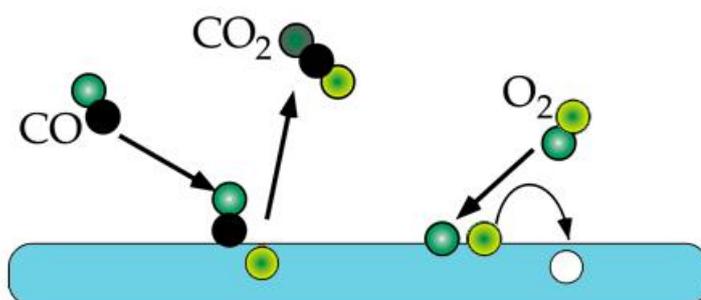


Рис. 8. Схематическое представление механизма Марса Ван Кревелена.

На конечном этапе кислород газовой фазы нейтрализует образовавшиеся вакансии, что приводит к регенерации катализатора (уравнение 4). Схематическое представление процесса представлено на рис. 8.

Исследования, проведенные в работе [26], показали, что окисление CO на диоксиде церия не может быть лимитировано ни адсорбцией CO/O_2 , ни десорбци-

ей CO_2 . Лимитирующей стадией процесса оказалась стадия экстракции кислорода решетки (уравнение 2). Понятно, что увеличение скорости этой стадии, которое может быть достигнуто путем увеличения скорости миграции кислорода, будет приводить к увеличению активности катализатора в реакции окисления CO .

Очевидно, что скорость диффузии кислорода решетки связана с количеством дефектов в структуре CeO_2 и находится в прямой взаимосвязи с кислородной накопительной способностью (OSC) материала. Таким образом, имеется прямая взаимосвязь между активностью церийоксидсодержащих материалов в реакции окисления CO (а соответственно, и других каталитических процессах) и величиной OSC.

Интересно отметить, что данная связь характерна не только для чистой двуокиси церия, но и для нанесенных систем на ее основе. Так, исследование модельной реакции окисления CO на катализаторах Pd/CeO_2 [27,28] показало, что окисление кислородом решетки протекает за счет взаимодействия между молекулами CO , адсорбированными поверхностью благородного металла, и решеточными атомами кислорода, примыкающими к границе раздела Me/CeO_2 . Указанный каталитический процесс также отвечает стадийному механизму Марса Ван Кревелена и оказывается зависимым от мобильности кислорода решетки и величины OSC материала-носителя.

1.1.5. Модификация диоксида церия добавкой ионов циркония.

При использовании церийсодержащих материалов в каталитических процессах, например, в составе трехфункциональных (TWC) катализаторов, упомянутых выше, основной проблемой является термическая стабильность цериевого компонента при высоких температурах. TWC катализаторы, содержащие CeO_2 , могут подвергаться воздействию температур вплоть до 1000°C . При столь значительных температурах кислородная накопительная способность (OSC) CeO_2 значительно снижается, что связано с термическим старением и увеличением частиц диоксида церия, приводящим к потере активной поверхности и/или образованию фаз CeAlO_3 [29].

Рост размера кристаллитов и процесс спекания может рассматриваться как процесс массопереноса на атомном уровне, вызванный градиентом концентрации установившимся при более высокой температуре. Процесс спекания диоксида церия может быть представлен как последовательность шести элементарных стадий: адсорбции кислорода, образования кислородных вакансий и диффузии, десорбции кислорода, диффузии вакансий церия или аннигиляцией вакансий [30].

Таким образом, улучшение термической стойкости диоксида церия является необходимым условием для применения его в различных каталитических системах и, особенно, в TWC катализаторах. Внедрение в решетку диоксида церия ионов с другой валентностью улучшает термическую стабильность CeO_2 и оказывает влияние на другие физические свойства, такие как плотность, ионная проводимость, параметр решетки [29].

Термическая стабильность CeO_2 и его окислительно-восстановительные характеристики могут быть повышены путем введения добавки ZrO_2 [18-21,31-33]. Для системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ известно существование твердых растворов замещения [19,34]. Церий-циркониевые твердые растворы имеют большую кислородную емкость (OSC) и имеют лучшие окислительно-восстановительные характеристики, чем чистая CeO_2 , и являются потенциальным заменителем CeO_2 в TWC катализаторах [18,20,35].

Твердые растворы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ существуют в трех различных фазах: моноклинной, тетрагональной и кубической. Кубическая и моноклинная фаза устойчивы при температурах ниже 1000°C , в то время как тетрагональная фаза является метастабильной и может быть получена методами высокотемпературной керамики для систем с 10-50% мол. CeO_2 [32,34]. При содержании CeO_2 , превышающем 50% образуется кубическая фаза. Кинетические характеристики окислительно-восстановительных процессов для кубической фазы превосходят характеристики тетрагональной и моноклинной фаз [19]. Введение Zr приводит к радикальному изменению ТПВ CeO_2 .

На рис. 9 приведены ТПВ профили дисперсной системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, а также профиль чистой CeO_2 . Твердые растворы подвергаются восстановлению в области

от 250 до 700°C и обладают различными значениями T_{\max} . Рис. 9. позволяет сделать 2 важных наблюдения:

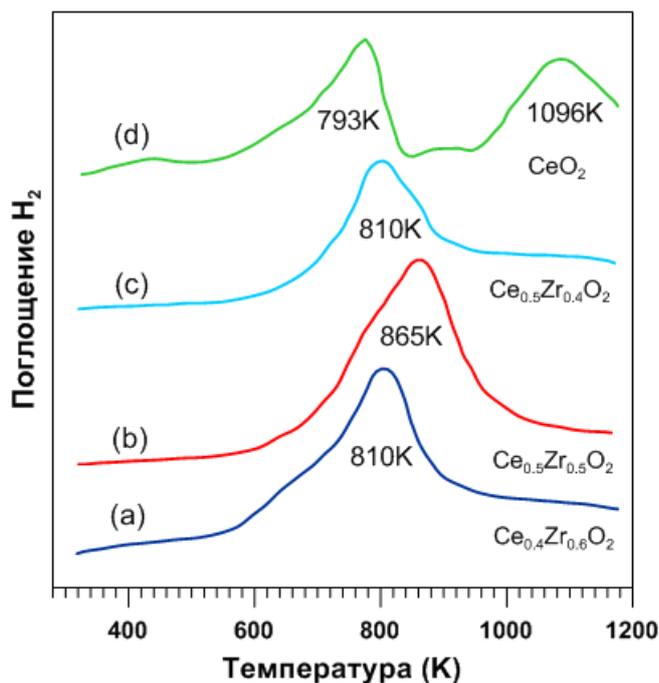


Рис. 9. ТПВ профили твердых растворов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и CeO_2 .

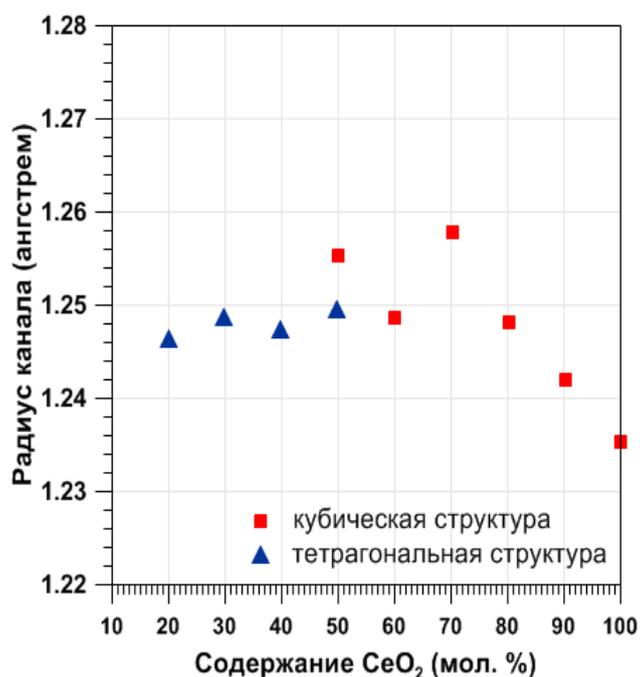


Рис. 10. Радиус канала для миграции кислорода в кубических и тетрагональных твердых растворах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

1. Твердые растворы подвергаются максимальному восстановлению при температурах близких к температуре восстановления поверхностных слоев CeO_2 .

2. Профили восстановления поверхностных и глубинных слоев, характерные для чистой CeO_2 , оказываются совмещенными в случае твердых растворов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Наличие таких особенностей позволяет говорить о том, что восстановление всего цериевого компонента, содержащегося в твердом растворе, протекает в одну стадию. Изменение особенностей восстановления было объяснено облегчением миграции кислородных ионов в решетке твердого раствора $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Структурный фактор играет важную роль в поведении твердых растворов при восстановлении и был подробно изучен для образцов, полученных путем высокотемпературной реакции в твердой фазе [19]. Диффузия кислорода в дефектной решетке диоксида церия может быть объяснена в рамках механизма вакансий [2,18]. Меньший объем элементарной ячейки требует меньше энергии для раскачки кислородных ионов внутри решетки и благоприятствует процессу восстанов-

ления. Подвижность решеточного кислорода зависит от эффективного радиуса катиона. Кислородные анионы внутри флюоритовой структуры находятся в тетраэдрической координации, а их миграция в соседнюю тетраэдрическую позицию происходит через канал, образованный соседними катионами. Зависимость радиуса канала от содержания церия представлена на [рис. 10](#).

Повышение содержания CeO_2 практически не влияет на радиус канала для тетрагональной фазы, но для кубической фазы наблюдается уменьшение его радиуса (за исключением системы с 70% мол. CeO_2). Оптимальный радиус канала соответствует системам с 50-60% мол. CeO_2 , поэтому эти системы обладают максимальной подвижностью кислорода, способствующей процессу восстановления. Данные [рис. 8](#) показывают, что замещение части ионов Ce^{4+} на ионы Zr^{4+} в кубической фазе приводит к заметному улучшению процесса восстановления.

1.1.6. Влияние добавок других редкоземельных ионов.

Физико-химические свойства тройных систем на основе оксидной системы Ce-Zr исследованы еще недостаточно. Лучше всего изучено влияние небольших добавок лантана, иттрия, марганца и меди, которые вводились с целью повышения окислительной способности системы. Следует отметить, что растворимость указанных добавок в оксиде церия достаточно мала и вхождение их в состав твердого раствора может происходить лишь при небольшом содержании добавки.

Основной причиной введения добавок с валентностью менее 4 является предотвращение разделения фаз при высокотемпературном старении, которое может иметь место в некоторых CeO_2 - ZrO_2 системах. По аналогии со стабилизированными системами на основе ZrO_2 , считают, что введение добавок с меньшей валентностью способно стабилизировать кубическую структуру типа флюорита по механизму аналогичному системам на основе легированного ZrO_2 . Полагают, что добавка катиона с меньшей валентностью способна уменьшать напряжение вокруг атома циркония, вызванное координацией 8 соседей во флюоритовой решетке за счет предпочтительной локализации кислородных вакансий возле атома циркония.

Так например, обнаружено, что введение 10 мол. % иттрия в $\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ приводит к изменению фазы из тетрагональной в кубическую, а при исследовании керамики в системе $0.9(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2)-0.1(\text{V}_2\text{O}_3)$ ($0 < x < 1$) обнаружено существование кубических твердых растворов во всем диапазоне составов. Интересно, что при переходе от состава $0.9(\text{ZrO}_2)0.1(\text{Y}_2\text{O}_3)$ к $0.9(\text{CeO}_2)0.1(\text{Y}_2\text{O}_3)$ изменение эффективного ионного радиуса составляет 13%, в то время как эффективное увеличение параметра решетки составляет 5%, что позволяет полагать наличие искажения кислородной подрешетки.

В работе [36] исследованы свойства систем вида $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{R}_{0.1}\text{O}_2$, где $\text{R}=\text{Y}$, La , Pr , Tb и показано, что все получающиеся системы обладают структурой твердого раствора с решеткой флюорита. Измерение параметров решетки показало прямую зависимость от размера соответствующего легирующего иона.

Важно отметить, что в дополнение к стабилизации кубической фазы, введение добавок может приводить также к увеличению чистоты фаз и удельной поверхности образцов. Выбор конкретной добавки и ее количества имеет решающее значение для фазовой стабильности получаемой системы.

Другой важной особенностью тройных систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, содержащих оксиды РЗМ, является существенное изменение величины кислородной накопительной способности (OSC). Как было отмечено в разделе 1.1.3, наличие двух соседних трехзарядных ионов значительно снижает энергию образования кислородных вакансий, поэтому внесение дополнительного количества трехзарядных ионов других РЗМ в количестве, не приводящем к разрушению флюоритовой решетки CeO_2 , должно приводить к значительному улучшению OSC.

Действительно, показано, что введение в состав системы Ce-Zr иттрия[37], лантана[37] или празеодима[38,39] приводит к увеличению OSC по сравнению с системами Ce-Zr . В области небольшого содержания РЗЭ системы Ce-Zr-РЗМ образуют твердые растворы с кубической структурой типа флюорита[36]. Одинаковая структура твердых растворов на основе различных РЗЭ не позволяет объяснить различие в OSC с точки зрения фазового состава и позволяет сделать вывод

о том, что влияние добавок, вероятно, связано с особенностями образования дефектных структур.

В работе [38] проводилось исследование кислородной емкости систем на основе Ce-Zr с добавками Nd, Gd, Pr. Данные, полученные в работе, показывают, что наибольшей кислородной емкостью в свежеприготовленном состоянии обладают оксиды $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0,65}Zr_{0,2}Pr_{0,15}O_{2-\delta}$. Влияние состава оксида на кислородную емкость в большей степени проявлялось после старения в гидротермальных условиях (10% H_2O , N_2 , $1050^\circ C$, 4ч). После старения величина кислородной емкости снижается в несколько раз у оксидов $CeO_{2-\delta}$, $Ce_{0,8}Nd_{0,2}O_{2-\delta}$, $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ и лишь незначительно уменьшается у оксидов $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0,65}Zr_{0,2}Pr_{0,15}O_{2-\delta}$. Две последние оксидные системы были предложены для использования в составе TWC катализаторов [38].

Таблица 2. Кислородная емкость системы CeO_2-ZrO_2 с добавками иных РЗМ.

Система	OSC (мл/г)	Источник
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	462.8	[37]
$Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_2$	472.2	[37]
$Ce_{0,68}Zr_{0,3}Y_{0,02}O_2$	535.9	[37]
$Ce_{0,72}Zr_{0,25}La_{0,03}O_2$	500.5	[37]
$Ce_{0,675}Zr_{0,225}Pr_{0,1}O_2$	656	[39]
$Ce_{0,675}Zr_{0,225}Nd_{0,1}O_2$	145	[39]
$Ce_{0,619}La_{0,314}Pr_{0,067}O_2$	262.63	[37]
$Ce_{0,433}Zr_{0,3}La_{0,22}Pr_{0,047}O_2$	301.8	[37]
$Ce_{0,371}Zr_{0,4}La_{0,189}Pr_{0,04}O_2$	300.26	[37]

В работе [37] были исследованы системы Ce-Zr с добавками La, Y, Pr. Результаты измерений OSC показали, что небольшие добавки иттрия и лантана дают заметное увеличение кислородной накопительной способности. Авторами было высказано предположение о том, что увеличение кислородной накопительной способности вызвано увеличением числа кислородных вакансий, образующихся при добавке La и Y. Интересно, что изучение систем Ce-Zr-La-Pr-O, La-Ce-Pr-Zr-O, La-Ce-Pr-Zr-Y-O показало, как минимум, в полтора раза меньшие OSC, чем система Ce-Zr-O. Результаты измерений OSC образцов, исследованных в работах [37,39], приведены в табл. 2.

Таблица 3. Каталитические свойства некоторых оксидных систем на основе системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, содержащих добавки оксидов РЗМ.

Система	$S_{\text{уд}}$ м ² /г	OSC ммоль/г	Температура зажигания (С)	Степень превращ. (%) при 450°С.		
				C_xH_y	CO	NO _x
Данные для свежеполученного образца (методом соосаждения).						
$\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$	168.32	472.2	260	69.18	75.80	76.67
$\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.02}$	186.78	535.9	232	70.62	76.84	78.69
$\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.25}\text{La}_{0.03}$	150.49	500.5	245	70.42	76.01	78.32
$\text{Ce}_{0.433}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.22}\text{Pr}_{0.047}$	130.38	301.8	225	59.96	65.22	48.18
$\text{Ce}_{0.371}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.189}\text{Pr}_{0.04}$	122.98	300.2	280	72.32	73.18	55.00
$\text{Ce}_{0.424}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.216}\text{Pr}_{0.046}\text{Y}_{0.014}$	138.60	354.3	222	60.86	68.93	50.65
$\text{Ce}_{0.363}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.185}\text{Pr}_{0.039}\text{Y}_{0.012}$	131.58	345.3	260	78.69	75.62	60.85
$\text{Ce}_{0.619}\text{La}_{0.314}\text{Pr}_{0.067}$	80.98	262.6	220	62.82	68.94	46.8
Данные для образца прокаленного при 950С в течении 5 часов.						
$\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$	27.56	-	278	75.30	64.43	32.31
$\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.02}$	34.33	-	252	78.65	68.52	35.61
$\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.25}\text{La}_{0.03}$	27.26	-	263	76.98	66.66	33.32
$\text{Ce}_{0.433}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.22}\text{Pr}_{0.047}$	18.66	-	290	54.65	57.14	37.50
$\text{Ce}_{0.371}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.189}\text{Pr}_{0.04}$	16.70	-	280	60.32	54.06	33.00
$\text{Ce}_{0.424}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.216}\text{Pr}_{0.046}\text{Y}_{0.014}$	20.90	-	240	59.96	62.31	39.62
$\text{Ce}_{0.363}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.185}\text{Pr}_{0.039}\text{Y}_{0.012}$	18.87	-	282	63.63	59.06	35.54
$\text{Ce}_{0.619}\text{La}_{0.314}\text{Pr}_{0.067}$	21.42	-	265	55.60	56.68	26.83

В соответствующей корреляции с OSC (см. 1.1.4) находится и каталитическая активность тройных систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, допированных ионами других РЗМ. Так авторами работ [36,37,39,40] исследовалось влияние добавок оксидов других РЗМ (La, Nd, Pr, Tb, а также Y) на каталитические свойства, OSC и термическую стабильность допированных оксидов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Результаты исследований показали, что введение небольших количеств данных добавок не приводит к значительному изменению каталитических свойств, но в некоторых случаях приводит к заметному увеличению кислородной накопительной способности (OSC) и улучшает термическую стабильность системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Типичная картина влияния добавок на свойства системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ представлена в табл. 3 [37].

Другим интересным с теоретической и практической точки зрения вопросом является вопрос о связи химической природы допирующего иона РЗМ и каталитическим действием полученной тройной системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Me}_2\text{O}_3$. Автором данной работы было проведено исследование влияния номера РЗМ на термические и каталитические свойства двойного оксида $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$, обладающего мак-

симальной активностью в реакции окисления СО [41,42]. Параметр решетки, величина удельной поверхности и температура половинного окисления СО представлены в табл. 4.

Таблица 4. Свойства тройных оксидных систем $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Me_{0.1}O_2$.

Система	Радиус иона (нм)	Параметр решетки (А)	$S_{уд}$ (м ² /г)	T_{50}^* (СО+О ₂) (°С)
CeO_2	0.101 (Ce^{4+})	5.411	70	270
$Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$	0.086 (Zr^{4+})	5.391	63	310
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$	0.113 (Pr^{3+})	5.424	82	205
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Nd_{0.1}O_2$	0.112 (Nd^{3+})	5.409	81	212
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Sm_{0.1}O_2$	0.1098 (Sm^{3+})	5.402	84	216
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Eu_{0.1}O_2$	0.1087 (Eu^{3+})	5.390	85	223
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Gd_{0.1}O_2$	0.1078 (Gd^{3+})	5.379	82	234
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Dy_{0.1}O_2$	0.1052 (Dy^{3+})	5.369	87	240
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Ho_{0.1}O_2$	0.1041 (Ho^{3+})	5.358	87	261
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Er_{0.1}O_2$	0.103 (Er^{3+})	5.345	84	295
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Tm_{0.1}O_2$	0.102 (Tm^{3+})	5.335	85	309
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Lu_{0.1}O_2$	0.101 (Lu^{3+})	5.329	84	328

T_{50} – температура 50% конверсии СО.

Исследования кристаллической структуры методом дифракции рентгеновских лучей показали, что все полученные образцы обладают решеткой типа флюорита и представляют собой твердые растворы замещения. Параметр решетки изменяется в соответствии с изменением ионных радиусов соответствующих РЗМ. Введение ионов других РЗМ приводит к возрастанию удельной поверхности материалов по сравнению с чистой CeO_2 и системой $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, полученной в тех же условиях. Каталитическая активность в реакции окисления СО находится в прямой зависимости от номера элемента, максимальна у легких РЗМ и снижается по мере роста их порядкового номера (рис. 11).

Для объяснения наблюдаемой зависимости автором было высказано предположение о том, что увеличение атомного номера иона добавки сопровождается уменьшением радиуса соответствующих трехзарядных ионов (лантанидное сжатие), и приводит к увеличению расстояния между кислородной вакансией и стабилизирующим ионом, а также к возрастанию энергетического барьера дефектообразования. Повышение энергетического барьера образования дефектов приводит к снижению их количества и соответствующему снижению OSC, скорости

диффузии кислорода решетки и понижению активности образцов в реакции окисления CO (см. [42]).

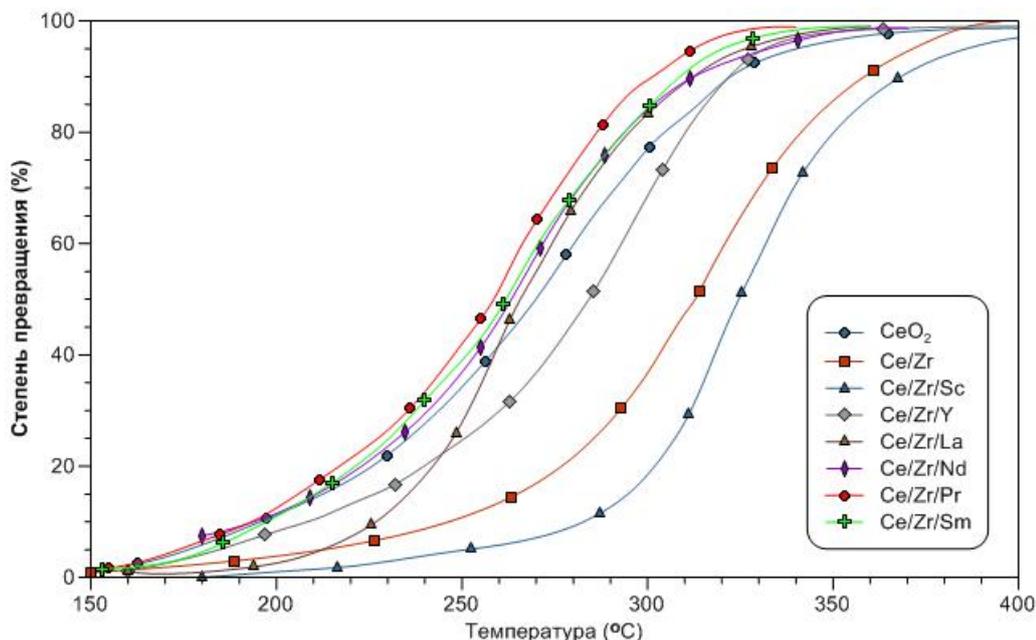


Рис. 11. Каталитическая активность тройных оксидных систем $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Rm_{0.1}O_2$ (где $Rm=PЗЭ$) в реакции окисления CO. Состав газовой смеси (об. %): CO - 3,6; O_2 - 8,0; N_2 - 88,4. Объемный расход $1800ч^{-1}$.

Проведенное исследование показало, что допирование твердого раствора CeO_2-ZrO_2 10% добавкой оксида легкого РЗМ позволяет значительно улучшить свойства получаемого материала. Наиболее выгодным является применение добавки иона Pr, введение которого обеспечивает максимальное улучшение каталитических свойств, OSC и удельной поверхности, что позволяет рекомендовать твердый раствор $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ в качестве хорошего носителя для нанесенных TWC катализаторов [42].

1.2. Взаимодействие металл-носитель.

1.2.1. Взаимодействие металл-носитель в системах Me/CeO₂.

Нанесенные металлы имеют широкое применение в гетерогенном катализе. Роль носителя сводится к диспергированию металлических частиц и сообщению им стойкости к спеканию. В качестве носителей часто используют: Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , CeO_2 и ZrO_2 . В дополнение к диспергированию металлического компонента, носитель может оказывать влияние на электронные и каталитические свойства

нанесенных металлических частиц путем переноса электронов или путем образования химических связей. После открытия эффекта сильного взаимодействия с носителем (SMSI) Tauster'ом [43], данный эффект был подвергнут подробному изучению при помощи методов хемосорбции. Существование сильного взаимодействия твердо установлено для TiO_2 и Nb_2O_5 по результатам хемосорбции водорода и CO. Восстановление при высокой температуре приводит к покрытию металлических частиц частично восстановленным носителем, что приводит к блокировке площадок хемосорбции H_2 и CO, а также к ухудшению каталитических свойств [44].

Для классического эффекта сильного взаимодействия (SMSI) характерны следующие закономерности: 1) обычно он наблюдается у оксидов способных к восстановлению; 2) индуцируется высокотемпературной восстановительной обработкой ($>500^\circ\text{C}$); 3) сопровождается изменениями хемосорбции и каталитической активности нанесенного металла; 4) является обратимым.

Способность к восстановлению диоксида церия и оксидных систем на его основе вызвало ряд попыток исследования эффекта SMSI в указанных материалах [2,45]. Взаимодействие металл-носитель и каталитические свойства систем Me/CeO_2 исследовались для нанесенных: Pt [46,47], Pd [46,48], Rh [46,49], Ni [50] и Ru [46,51] и др.

Несмотря на большое число исследований, общей картины протекания взаимодействия до сих пор не существует. В некоторых случаях взаимодействие металл- CeO_2 было приписано к классическому SMSI, в других случаях предлагались альтернативные объяснения наблюдаемых эффектов [2,45].

Так, например, при изучении систем Pt/TiO_2 и Pt/CeO_2 , восстановленных при 500°C в обоих случаях наблюдалось заметное падение активности в реакциях гидрирования, в системе Pt/TiO_2 наблюдались заметные изменения в морфологии поверхности, тогда как в системе Pt/CeO_2 последние отсутствовали. Исследования Pt/CeO_2 методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) показало, что восстановление при высокой температуре приводит к покрытию частиц платины дополнительным слоем носителя TiO_2 . В случае с CeO_2

такой эффект отсутствовал, как отсутствовали и изменения в структуре Pt после высокотемпературного восстановления или после повторного окисления с последующим восстановлением при низкой температуре [47]. Для объяснения таких различий в хемосорбции и каталитической активности систем Pt/TiO₂ и Pt/CeO₂ в ранних работах высказывалось предположение об образовании сплава Pt-Ce [52].

Аналогично, для системы Pd/CeO₂ после высокотемпературного восстановления не наблюдалось заметного падения хемосорбции H₂, CO или его метанирования [53]. Энкапсуляция частиц Pd частично восстановленной CeO₂ протекает лишь при температурах превышающих 700°C. Взаимодействие Pd с CeO₂ исследовалось при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) [48]. Восстановление при 700°C привело к появлению трех наблюдаемых особенностей: 1) эпитаксиальный рост маленьких частиц Pd на CeO₂; 2) покрытие крупных частиц Pd дополнительным слоем упорядоченной CeO₂; 3) увеличение параметра решетки Pd. Интересно отметить, что для системы Pd/CeO₂, характерно явление спilloвера (т.е миграции адсорбата с благородного металла на поверхность диоксида церия через межфазовую границу) водорода и кислорода [54,55], как в прямом (с металла на CeO₂), так и в обратном (с CeO₂ на металл) направлениях.

Исследования системы Rh/CeO₂ показало, что проведение высокотемпературного восстановления не приводит к снижению хемосорбции водорода [49]. Для указанной системы был обнаружен спilloвер водорода с поверхности частиц металлического Rh на подложку диоксида церия, что сопровождалось полным восстановлением поверхности CeO₂ [56]. Взаимодействие между Rh и CeO₂ исследовалось методом ПЭМ [57]. При восстановлении системы Rh/CeO₂ при температурах до 500°C, покрытие частиц Rh слоем CeO₂ не нашло опытного подтверждения. Активность катализатора слабо зависела от температуры восстановления.

Sanchez и Gasquez [58] на основании структурных соображений предложили общую модель, объясняющую различие взаимодействия в системах M/TiO₂ и Me/CeO₂. TiO₂ обладает структурой подобной касситериту (SnO₂), в то время как

CeO₂ обладает флюоритовой структурой. Ввиду относительно открытой структуры катионной подрешетки в системе Me/TiO₂, при высокотемпературном восстановлении возможна миграция металла с поверхности частиц в глубинные слои носителя и, соответственно, катализатор теряет свои адсорбционные и каталитические свойства. В тоже время для CeO₂, обладающей флюоритовой структурой, характерен активационный барьер, сообщаемый катионной подрешеткой, препятствующий миграции атомов металла вглубь материала носителя.

Имеются и альтернативные точки зрения. Так, авторы [58] предположили закрепление металлических частиц на поверхности за счет взаимодействия с поверхностными вакансиями восстановленной CeO₂. Эта модель объясняет существенные изменения в адсорбции и каталитических свойствах систем Me/CeO₂ совместно со стойкостью металлических частиц к спеканию под действием высоких температур.

Многочисленные исследования металлов, нанесенных на диоксид церия, ясно показали активную роль диоксида церия в каталитических процессах. Диоксид церия влияет на каталитические свойства нанесенных металлов путем проявления взаимодействия металл-носитель. Кислородная накопительная способность окислительно-восстановительной пары Ce⁴⁺/Ce³⁺, а также дефектные структуры, такие как анионные (кислородные) вакансии на интерфейсе металл-CeO₂, могут вносить прямой вклад в каталитическую активность материалов, нанесенных на диоксид церия.

В некоторых случаях обоюдный промотирующий эффект между металлом и носителем приводит к повышению каталитической активности [18,19,21,32,59]. Например, для системы Pd/CeO_{2-x}/Al₂O₃ обнаружен синергетический эффект между нанесенным Pd и CeO₂, приводящий к повышению активности катализатора в реакции окисления метана [59]. Исследования при помощи меченого изотопа ¹⁸O показали обратимую миграцию кислородных соединений между металлическим Pd и нестехиометрической решеткой диоксида церия.

В дополнение к взаимодействию металл – носитель, нанесенный металл может влиять на физико-химические свойства материала носителя, такие как ки-

слородная накопительная способность и способность к восстановлению [18, 19,21,31,32,33]. Так, присутствие даже небольших следов Rh приводит к изменению низкотемпературного восстановления диоксида церия [19,31,34].

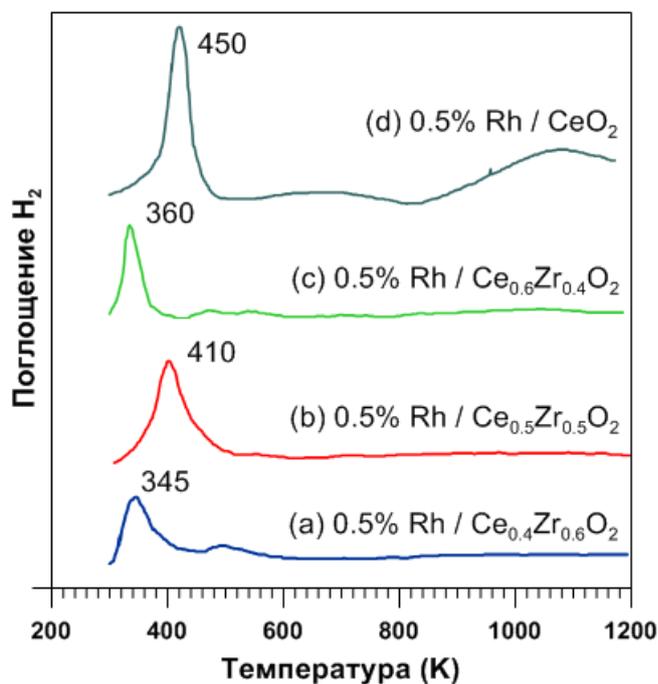


Рис. 12. ТПВ профили прокаленных образцов 0.5% Rh/CeO₂-ZrO₂ с удельными поверхностями CeO₂: (a) 75; (b) 98; (c) 60 и (d) 130 м²/г.

на то, что Rh облегчает восстановление поверхности CeO₂.

Это явление было объяснено спilloвером водорода с металлических частиц Rh на поверхность CeO₂, приводя к облегчению восстановления поверхностных оксидных площадок [31]. Внедрение ZrO₂ в решетку CeO₂ в присутствии Rh облегчает восстановление поверхности еще сильнее, а также влияет на восстановление глубинных слоев CeO₂ [19,31,34]. В присутствии Rh весь цериевый компонент твердых растворов может быть восстановлен при температурах ниже 250°C (рис. 12), в то время как глубинные слои чистой CeO₂ могут быть полностью восстановлены лишь при температурах близких 800°C (рис. 12).

Введение ZrO₂ и Rh оказывает значительное влияние на кислородную накопительную способность (OSC) цериевой системы. Образование структурных дефектов и облегченное восстановление поверхностных кислородных соединений являются основными факторами, ответственными за увеличение кислородной на-

На **рис. 12** представлены ТПВ профили образцов CeO₂ с различной величиной удельной поверхности, содержащих 0.5% мас. загрузку металлического Rh. Интенсивность низкотемпературной особенности кривой ТПВ возрастает с повышением удельной поверхности CeO₂. Тем не менее, наиболее важной особенностью наблюдаемых кривых является уменьшение температуры восстановления поверхностных кислородных площадок диоксида церия при температурах от 520 до 130°C, что явным образом указывает

копительной способности. Образцы Rh/CeO₂ показывают значительное увеличение накопления кислорода с повышением удельной поверхности материала носителя, что указывает на явную связь между процессом восстановления поверхности и OSC. Образцы системы Rh/CeO₂-ZrO₂ способны связать значительно большее количество кислорода, чем образцы Rh/CeO₂.

Сравнение величин поглощения кислорода, отнесенных к молю Ce, показывает, что окислительно-восстановительный цикл $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$ для системы CeO₂-ZrO₂ оказывается заметно более эффективным, нежели в чистой CeO₂. Как было упомянуто ранее, внедрение ZrO₂ в состав решетки CeO₂ индуцирует образование дефектных структур, что приводит к соответствующему увеличению мобильности кислорода глубинных слоев CeO₂ и сильному росту кислородной накопительной способности (OSC) [19,21,31,32,34]. Показано, что системы Rh/CeO₂ и Rh/CeO₂-ZrO₂ обладают хорошей каталитической активностью в реакции CO + NO [19,31,32,33,34].

Таким образом, резюмируя литературные данные, можно сделать вывод о том, что для систем Me/CeO₂ (Me = Pt, Pd, Rh, Ru) характерен особый набор физико-химических и каталитических свойств, связанных с взаимодействием между материалом носителя и нанесенным благородным металлом. Изучение процессов взаимодействия, а также установление природы каталитических фаз в данных системах представляет собой значительный теоретический интерес и имеет важное значение для получения высокоэффективных катализаторов на основе системы Me/CeO₂ (Me = Pt, Pd, Ru, Rh).

1.2.2. Фазы взаимодействия в системе Pd/CeO₂.

Наличие сильного взаимодействия между Pd и CeO₂ хорошо известно, изучено в большом числе работ [60-66] и считается одним из наиболее интенсивных среди металлов платиновой группы [67]. На поверхности CeO₂ возможно нахождение палладия в виде металла, однако, морфология и степень окисления палладия меняются с изменением условий получения материала [65]. Многими авторами отмечалось образование твердых растворов замещения типа Ce_{1-x}Pd_xO₂ [60,62-

64], в то время как ряд авторов констатировали лишь образование связей типа Ce-O-Pd [61,66,67]. Измерения методом термопрограммированного восстановления (ТПВ) показали, что PdO образуется в процессе нанесения Pd на CeO₂ при использовании метода пропитки [68], а исследования рентгеновских фотоэлектронных спектров (XPS) показало наличие соединений типа PdO до и после восстановления катализатора водородом [69]. Обобщение опытных данных XANES и EXAFS исследований автора [67] указало на наличие сильного взаимодействия в системе Pd/CeO₂, сохраняющееся даже после многочасовой выдержки при 800°C. Образованные смешанные оксиды могут представлять собой уникальные активные центры, приводя к проявлению необычной для Pd и CeO₂ каталитической активности [65,70].

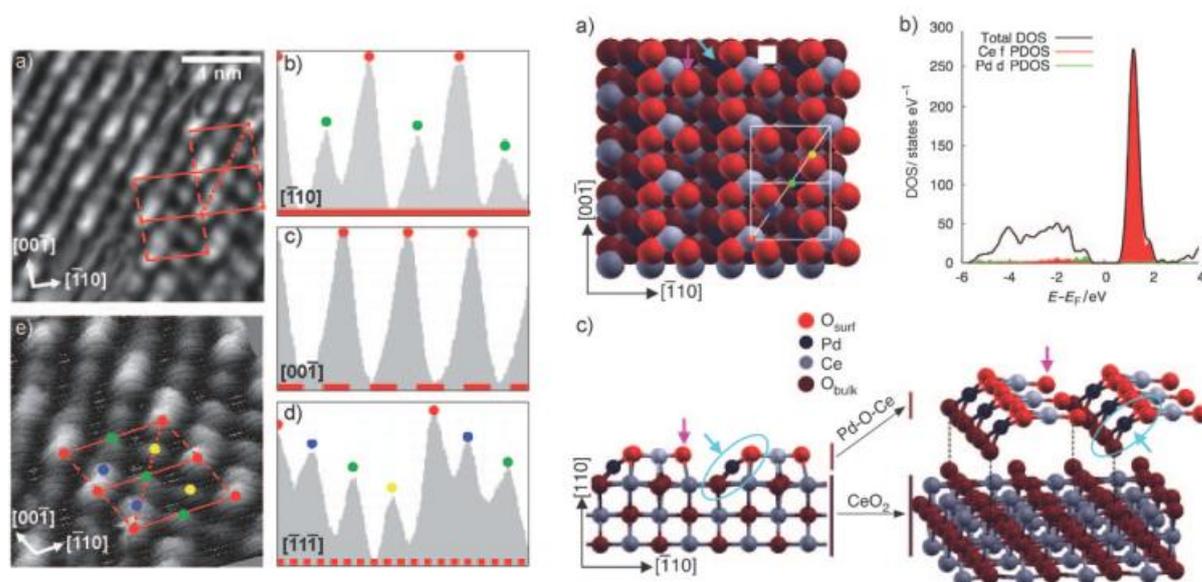


Рис. 13. ВРЭМ изображение поверхностных соединений палладия на 110 грани CeO₂, линии профиля суперструктуры и пространственная модель образованных поверхностных соединений. [63]

Несмотря на большой объем исследований, геометрия адсорбции палладия, структура образуемых фаз, а также природа активных центров поверхности системы Pd/CeO₂ на настоящий момент изучены еще недостаточно, хотя и имеется ряд отдельных успехов. Так, авторам исследования [63], используя метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ), удалось наблюдать образование упорядоченных суперструктур, содержащих 2-валентный

палладий на поверхности (110) CeO_2 . Наблюдаемые структуры и их трехмерная модель представлены на [рис. 13](#).

Экспериментальные трудности установления структур, образуемых поверхностными соединениями, побудили многих авторов к квантово-химическому моделированию интерфейса Pd/CeO_2 и моделированию его свойств [[65](#), [70](#)]. Автором работы [[65](#)] проводилось моделирование возможных состояний интерфейса указанной системы, учитывая возможности: адсорбции одиночных атомов палладия на поверхности CeO_2 , адсорбции атомных кластеров, замещения ионов церия ионами Pd , адсорбции молекул PdO и PdO_2 и инкорпорации Pd в частично восстановленную поверхность CeO_2 с учетом двух вариантов адсорбирующих граней (111) и (110). На основании данных моделирования был сделан вывод о заметном экзотермическом эффекте адсорбции кластеров Pd , PdO и PdO_2 на (111), (110), (100) гранях CeO_2 , подтверждая наличие сильного взаимодействия Pd с поверхностью носителя, приводящего к образованию смешанных фаз вида $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$. Достаточно выгоден также процесс замещения части ионов Ce в решетке CeO_2 на катионы Pd . Интересно также отметить, что Pd в составе образованной смешанной фазы $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ может находиться как в форме Pd^{2+} или Pd^{4+} , так и в нульвалентном состоянии Pd^0 . Подобное состояние равносильно атомарному диспергированию Pd по поверхности CeO_2 . Отмечено, что образование смешанных фаз в присутствии дефектов поверхности CeO_2 (кислородных вакансий), протекает значительно легче и сопровождается более высоким тепловым эффектом. Разнообразные геометрические структуры описанных форм взаимодействия представлены в работах [[65](#) и [70](#)].

Обобщение опытных данных о состоянии Pd в составе катализаторов Pd/CeO_2 , проведенное автором [[71](#)], на основании данных ВРЭМ, РФЭС и XAFS спектроскопии, позволило классифицировать возможные структуры как фазы сильного взаимодействия с поверхностью носителя (ПФВ). Автором [[71](#)] предложена классификация, в соответствии с которой на поверхности CeO_2 могут существовать две принципиально различные формы производных Pd , не обнаруживаемые при ПЭМ исследовании. Первой формой является восстановленная форма

сильного взаимодействия, содержащая Pd^0 (ПВФВ), представляющая собой мелкие, уплощенные, эпитаксиально связанные двухмерные кластеры Pd, стабилизированные на (111) грани CeO_2 , отвечающие адсорбционным структурам, представленным в работе [65] (рис. 15-А).

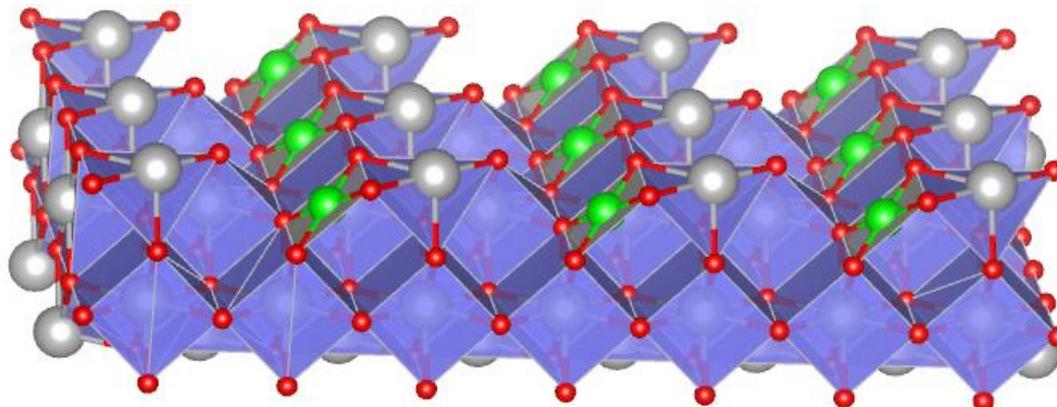


Рис. 14. Структура окисленной формы поверхностного взаимодействия типа ПОФВ-II [71] по данным HREM исследования, проведенного авторами [63] на грани (110) CeO_2 .

Второй формой взаимодействия является окисленная форма, содержащая ион Pd^{2+} . Автором [71] обнаружено существование двух видов ПОФВ, отличающихся структурой, а также каталитическими свойствами в реакции окисления CO. По [71], ПОФВ типа I представляют собой первичные плоско-квадратные кластеры $[\text{PdO}_4]$, закрепленные на дефектах поверхности носителя. ПОФВ типа II представляют собой протяженные двухмерные цепочечные структуры из периодически чередующихся квадратов $[\text{PdO}_4]$ вдоль направления (100) на $\langle 110 \rangle$ поверхности частиц оксида церия, представляющие, по сути, твердые растворы замещения $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ в поверхностном и, возможно, приповерхностном слоях решетки оксида церия. Примеры возможных структур ПОФВ II [63] и I типов [72] представлены на рис. 14 и рис. 15-В, соответственно. Аналогично работе [65], автором [71] отмечено, что образование структур сильного взаимодействия требует наличия значительной удельной поверхности CeO_2 и требует наличие развитой дефектной структуры.

Несмотря на кажущуюся простоту, разделение на 3 типа фаз взаимодействия, предложенное в [71], едва ли может быть полным, ввиду невозможности

классификации большого множества расчетных структур, отвечающих взаимодействию Pd с CeO_2 [65].

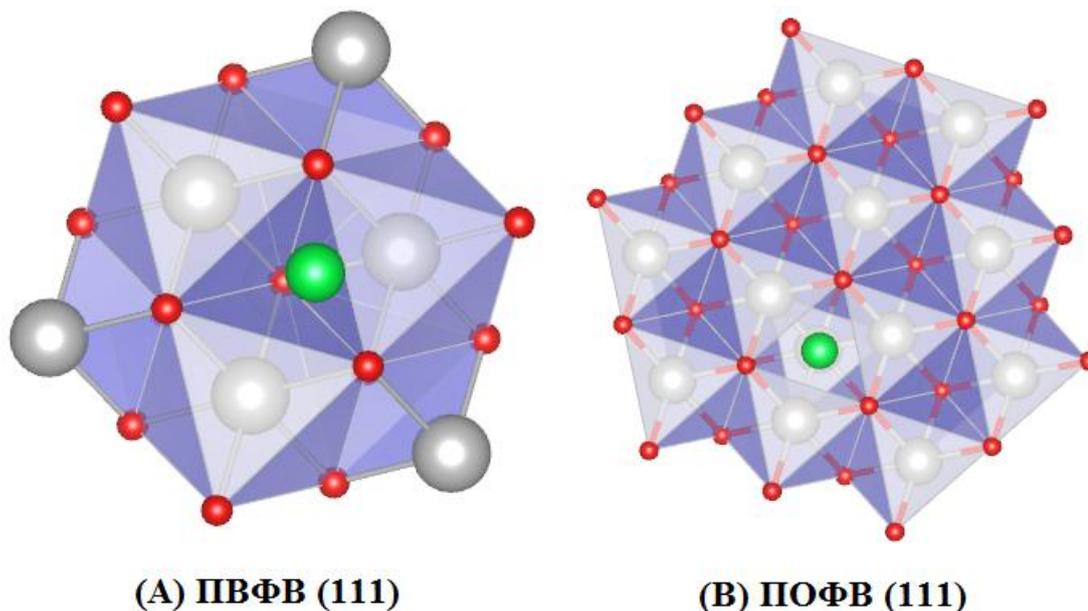


Рис. 15. (A) - структура восстановленной формы сильного взаимодействия типа (ПВФВ); (B) – структура одной из возможных окисленных форм взаимодействия с одной кислородной вакансией. Структуры для (111) грани CeO_2 , по данным DFT исследования работы [72].

Одной из форм, выпадающих из указанной классификации, являются истинные, объемные твердые растворы $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, полученные методами пиролиза [60,62-64]. Результаты теоретических и практических исследований показали весьма высокую каталитическую активность таких систем в реакциях окисления СО и метана. В качестве примера, на рис. 16 представлена структура поверхностного твердого раствора Pd в CeO_2 , а также адсорбционные структуры, образованные PdO и PdO_2 на (111), (110) и (100) гранях CeO_2 [65].

Обобщая литературную информацию, можно сделать вывод о существовании множества различных структурных форм взаимодействия Pd и CeO_2 , которые могут быть разделены по типу химического состояния и структурному типу. По типу структуры можно выделить 4 типа смешанных соединений: поверхностные адсорбционные структуры (группировки атомов, содержащие элементы Pd, PdO или PdO_2 , закрепленные на поверхности CeO_2), поверхностные твердые растворы замещения (структуры, образованные путем замещения части ионов Ce в поверхностных слоях решетки CeO_2 на ион Pd), структуры внедрения (образующиеся

перестройкой поверхностного слоя решетки CeO_2 с появлением протяженных одномерных и двумерных цепочечных элементов в поверхностном слое), а также истинные твердые растворы замещения (объемные твердые растворы $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$).

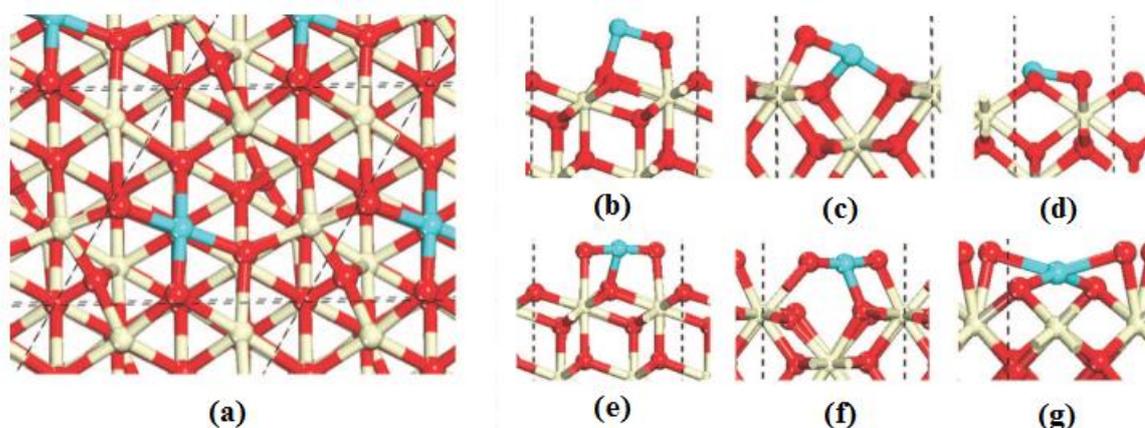


Рис. 16. (a) - Расчетная геометрия поверхностного твердого раствора Pd на (111) грани CeO_2 , образованного замещением части ионов Ce на ион Pd, с образованием двух кислородных вакансий; (b,c,d) – адсорбционные структуры PdO на (111), (110) и (100) гранях CeO_2 ; (e,f,g) – адсорбционные структуры PdO_2 на (111), (110) и (100) гранях CeO_2 [65].

Химический тип структур определяется валентным состоянием ионов благородного металла и разделяется на два типа: ПВФВ (Поверхностная Восстановленная Форма Взаимодействия, содержащая Pd^0) и ПОФВ (Поверхностная Окисленная Форма Взаимодействия, содержащая Pd^{2+} или Pd^{4+}).

1.2.3. Фазы взаимодействия в системе Pt/ CeO_2 .

Глубокая химическая аналогия между ионами Pd^{2+} и Pt^{2+} позволяет предполагать аналогию взаимодействий в системе Pt/ CeO_2 с проявлением аналогичных структурных форм взаимодействия. Сильное взаимодействие Pt с CeO_2 было отмечено множеством авторов [67,72-76]. Проявление сильного взаимодействия между Pt и CeO_2 было отмечено в XANES и EXAFS исследованиях авторов [67,74,75], наличие связей Pt-O-Ce в составе систем, полученных тем же методом, было доказано методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) [76]. При этом, мнения авторов о конкретном виде образуемых структур расходятся. Автором [74] предполагалось наличие твердых растворов замещения вида $\text{Pt}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, в то время как данные автора [75] указывали на наличие связей Pt-O и Pt-O-

Се с состоянием нанесенного компонента в виде дисперсных поверхностных оксидных фаз. Очевидно, что отсутствие единого мнения о структуре форм взаимодействия Pt с CeO_2 вызвано большим разнообразием возможных структур, аналогичных соответствующим производным Pd.

Так теоретические расчеты, выполненные автором [72], привели к структурам аналогичным структурам с Pd [65] (рис. 15), демонстрирующим лишь небольшое отклонение от геометрии последних. Аналогично Pd, расчеты показывают значительный экзотермический эффект адсорбции кластеров Pt и разных форм оксидов Pt на (111) поверхности CeO_2 , а также значительное усиление взаимодействия в случае частично восстановленной поверхности CeO_2 , содержащей большое число кислородных вакансий [72]. Авторами той же работы показано, что адсорбция Pt сопровождается значительным падением энергии активации в ходе образования кислородных вакансий, что имеет важное значение для каталитической активности систем, содержащих подобное состояние активной фазы. В целом, моделирование системы Pt/ CeO_2 указывает на полную аналогию с системой Pd/ CeO_2 , что предполагает наличие тех же структурных (адсорбционные структуры, структуры внедрения, поверхностные и объемные твердые растворы) и химических (ПВФВ, ПОФВ) классов фаз сильного взаимодействия.

Важной особенностью системы Pt/ CeO_2 является весьма сильное взаимодействие активного компонента с носителем, позволяющее ингибировать агломерацию частиц платины вплоть до температуры в 800°C . В окислительной среде (характерной для дизельных выбросов) частицы платины переходят в каталитически активные оксидные фазы на поверхности носителя, блокируя миграцию атомов платины. Восстановление материала водородом приводит к редиспергированию металлической платины в виде частиц размером 1-2 нм [75]. Авторы работы [67] наблюдали сохранение связей Ce-O-Pt до температуры в 500°C . Исследования окислительно-восстановительного циклирования системы 0.5-2.0% Pt/ CeO_2 в атмосфере H_2/O_2 при температуре 800°C , проведенные в работе [77], указали на то, что взаимодействие с CeO_2 приводит к полной ликвидации спекания в 0.5% системе и очень хорошей стабилизации 1% и 2% Pt/ CeO_2 .

1.2.4. Фазы взаимодействия в системе Ru/CeO₂.

В отличие от аналогичных систем с Pt и Pd, система Ru/CeO₂ изучена достаточно плохо. Аналогия с поведением других платиновых металлов позволяет предположить наличие сильного взаимодействия и в случае Ru, что нашло подтверждение в исследованиях многих авторов, однако, структура образуемых соединений и фаз до сих пор так и не была установлена. Авторы работы [78] провели рентгеноструктурный анализ образцов 2% Ru на CeO₂, полученных методом пропитки с последующим прокаливанием на воздухе при 300°C, и не обнаружили рефлексов характерных для Ru или RuO₂. Наблюдения за состоянием Ru на CeO₂, полученного пропиткой с последующим прокаливанием на воздухе, методом EXAFS спектроскопии привело ряд авторов к выводу о наличии в этой системе сильного взаимодействия металл-носитель [67,79]. Образование связей вида Ce-O-Ru отмечено многими авторами [67,79,80,81], указывающими, однако, на ее высокую лабильность [67,79,80]. При систематическом анализе изменений состояния Ru на CeO₂ при нагревании на воздухе, авторы [67] установили, что образующиеся соединения устойчивы при прокаливании до 300°C, но претерпевают частичную деструкцию с образованием RuO₂ при 500°C и полностью исчезают при нагревании до 800°C. Исследование синтеза церий - рутениевых систем гидротермальным методом с помощью меламина [82] привело к обнаружению истинных объемных твердых растворов Ce_{1-x}Ru_xO_{2-δ}, содержащих до 10% мол. Ru.

Специфическая природа активных центров, образованных за счет взаимодействия Ru с поверхностью CeO₂, а также высокая лабильность образованных соединений со связями типа Ce-O-Ru, позволяет предположить наличие необычных каталитических свойств указанной системы. Так, автор работы [80] указывает на них как на каталитически активную фазу в процессе влажного окисления уксусной кислоты, а авторы работ [79,83] видят в них причину высокой активности системы в ряде органических реакций. Несмотря на безусловный интерес, структура рутениевых фаз на поверхности CeO₂ практически не изучена.

В единственной на данный момент теоретической работе авторов [84], посвященной исследованию поверхностного твердого раствора Ru на (111) грани CeO_2 , показано, что замещение части ионов церия на ион рутения приводит к значительному повышению мобильности решеточного кислорода, существенному облегчению образования кислородных вакансий и заметному увеличению OSC. Моделирование адсорбции атомов рутения стехиометрической поверхностью (111) CeO_2 показало, что адсорбция является

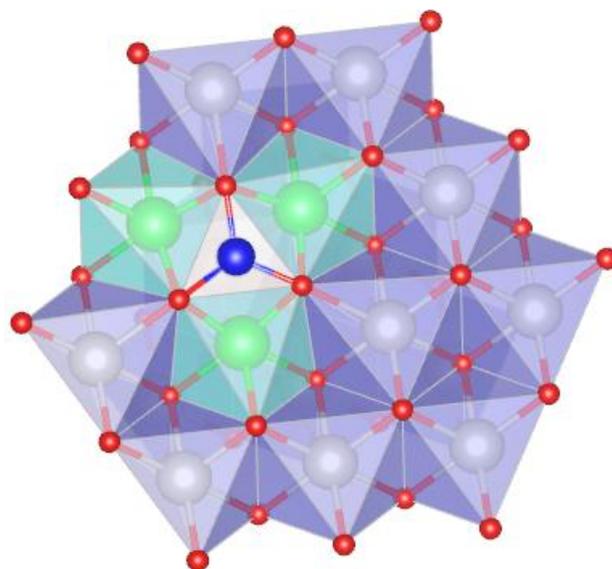


Рис. 17. Структура окисленной формы взаимодействия (ПОФВ), образованной адсорбцией атома рутения O_h площадкой (111) грани CeO_2 . Валентное состояние рутения близко к Ru^{3+} , ближайшие атомы Ce переходят из состояния Ce^{4+} в состояние Ce^{3+} [84].

сильно экзотермическим процессом, причем, наиболее выгодной позицией адсорбции является площадка O_h (рис. 17).

Характерные дистанции Ru-O составляют около 1.85\AA , что лишь немногим менее длины Ru-O в составе RuO_2 (1.94\AA), причем адсорбция приводит к переносу заряда между рутением и CeO_2 , приводящему к восстановлению трех ионов Ce^{4+} до состояния Ce^{3+} , с переходом рутения в состояние, близкое к трехвалентному [84]. Моделирование адсорбции на частично восстановленной (111) грани CeO_2 показало, что адсорбция оказывается заметно менее выгодной, а атом рутения адсорбируется O_h центром и в этом случае.

Таким образом, дефектная структура поверхности CeO_2 препятствует образованию фаз сильного взаимодействия с рутением, что находится в прямой противоположности по отношению к системам с Pd и Pt, демонстрирующих существенное облегчение адсорбции на восстановленной грани (111) CeO_2 . Подобная особенность поведения рутения объясняет более слабое взаимодействие Ru с CeO_2 , значительно более высокую лабильность образуемых смешанных соединений, а также трудности обнаружения подобных форм сильного взаимодействия.

1.3. Перспективные области применения систем Me/CeO₂ (Me=Pt,Pd,Ru).

1.3.1. Применение диоксида церия в катализе.

Материалы на основе диоксида церия являются постоянным объектом для исследований ввиду их структурных и химических свойств [2,20], легкости восстановления и нестехиометрии [18], кислородной накопительной способности [19,21,31] и взаимодействий металл-диоксид церия [32,33].

Эти материалы имеют многообещающие перспективы в области экологического катализа [21,22,31,85-90], окислительно-восстановительного катализа [2,18-21,31-33] и влажного каталитического окисления органических загрязнителей [90,91]. Одиночные поверхности монокристаллов CeO₂ используют для изучения модельных каталитических реакций [92,93]. Основными областями применения диоксида церия являются: трехфункциональный катализ (очистка выхлопа бензиновых двигателей), влажное каталитическое окисление, реакция конверсии водяного пара, катализаторы окисления/сгорания в твердотельных оксидных топливных элементах [2,22,86-94]. Структурные особенности диоксида церия в комбинации со способностью накапливать и отдавать кислород являются ключевыми для многих каталитических реакций.

Как в индивидуальном виде, так и в виде смешанных оксидных систем диоксид церия может быть использован в качестве носителя для оксидов переходных металлов, сообщая системам уникальные каталитические свойства. Считается, что диоксид церия способствует сохранению удельной поверхности, размера пор и каталитической активности многих катализаторов [2,18-21,31,32].

В настоящее время исследовано множество каталитических систем на основе диоксида церия, например: CeO₂-ZrO₂, CeO₂-Al₂O₃, CuO/CeO₂/Al₂O₃, CeO₂-SiO₂, CeO₂-La₂O₃, CeO₂-HfO₂, Pd/CeO₂ и Au/CeO₂ [2,20,22,32,33,85,86]. В последнее время много внимания исследователей уделено вопросу получения наночастиц CeO₂, обладающих улучшенными физико-химическими свойствами для самых разных практических приложений [95].

Несмотря на то, что диоксид церия является каталитически активным в большом числе важных технологических процессов, его активность часто оказывается недостаточно высокой для применения в чистом виде, что требует использования более активных каталитических компонентов. Чаще всего диоксид церия используется в качестве каталитически активного носителя для нанесенных переходных и благородных металлов, сообщая подобным системам ряд уникальных свойств.

Важнейшими преимуществами нанесенных катализаторов на основе диоксида церия являются часто наблюдаемый эффект синергизма каталитических свойств систем металл-носитель (приводящий к появлению необычных каталитических свойств), повышение стойкости нанесенного металла к спеканию, а также сообщение нанесенным катализаторам способности к накоплению кислорода (OSC), что играет крайне важную роль при работе в средах переменного состава.

1.3.2. Применение в трехфункциональных (TWC) катализаторах.

Наиболее важной и тщательно исследуемой областью применения материалов на основе диоксида церия является очистка выхлопных газов [20,21,96,97]. Так называемые трехфункциональные катализаторы (TWC) обеспечивают одновременную конверсию всех основных загрязнителей, содержащихся в выхлопном газе бензиновых автомобилей (остатки углеводородов (СН), угарный газ (СО), оксиды азота (NO_x)) до экологически допустимых продуктов – диоксида углерода, воды и азота.

Типичные TWC представляют собой сложные нанесенные катализаторы на основе благородных металлов. В качестве носителя TWC чаще всего используется оксид алюминия, сформованный в пористые блоки или в виде покрытия на кордиеритовом ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) субстрате [20,21]. Применение γ -оксида алюминия обусловлено его высокой удельной поверхностью и термической стабильностью в гидротермальных условиях [21]. Для дальнейшего повышения термической стабильности оксида алюминия в него добавляют стабилизирующие агенты, такие как оксиды Се, Ва, La или Zr [20].

В условиях постоянного изменения состава газовой смеси, характерной для бензиновых двигателей (колебания между смесью с недостатком кислорода и смесью с избытком последнего происходят с частотой порядка 1 Гц), особенно важным фактором в эффективности катализатора является наличие кислородной накопительной способности (OSC). При прохождении смеси бедной кислородом, кислород из состава решетки CeO_2 расходуется на окисление CO и остатков углеводородов (с восстановлением части ионов решетки до Ce^{3+} и образованием кислородных вакансий), в то время как при смене состава на смесь с избытком кислорода происходит восполнение решеточного кислорода CeO_2 с регенерацией катализатора (восполнение кислородных вакансий и окисление Ce^{3+} до Ce^{4+}). Для сообщения TWC катализатору повышенной кислородной накопительной способности (OSC) в качестве носителя используются смешанные оксиды $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ или тройные системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Me}_2\text{O}_3$, где Me – редкоземельный металл.

Дополнительными преимуществами диоксида церия являются: способность подавлять спекание частиц нанесенного благородного металла, способность к повышению термостойкости оксида алюминия, а также промотирующее действие в реакции конверсии CO ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$), имеющей место при постоянных колебаниях в составе очищаемой смеси [2,20,21].

Типичной активной фазой TWC катализаторов являются высокодисперсные Pt/Rh, Pt/Pd/Rh, Pd/Rh или Pd, нанесенные на сложные носители ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$), описанные выше. Среди различных комбинаций активных компонентов наиболее выгодно использование систем содержащих Rh, обладающих заметно лучшей активностью в реакции восстановления NO_x , нежели системы на основе Pt и Pd [20,96].

В тоже время высокая стоимость платиновых металлов и, особенно Rh, обуславливает постоянный поиск методов повышения активности и эффективности нанесенных систем $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Me}$ (Me = Pt,Pd,Rh) для снижения стоимости готовых катализаторов. Особенно интересной является возможность замены дорогостоящего Rh (необходимого для эффективной конверсии NO_x) на значительно бо-

лее дешевый Ru, обладающий хорошей активностью в процессе нейтрализации оксидов азота.

Несмотря на летучесть своего высшего оксида, Ru достаточно долго исследовался в качестве потенциального кандидата для катализаторов удаления NO_x , благодаря его высокой селективности конверсии до N_2 , но не до NH_3 . Было проведено несколько исследований в фирме Ford [98-100], а также других организациях [101,102], посвященных эффективной стабилизации Ru, предотвращая его испарение путем использования различных чистых рутенатов (MeRuO_3 , где $\text{Me} = \text{Ba, Sr, La}$), а также замещенных рутенатов, таких как $\text{LaNi}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{BaMn}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$. Несмотря на то, что было достигнуто значительное увеличение стабильности, последняя достигалась за счет небольшого снижения каталитической активности в восстановлении NO_x и, что оказалось более существенным, за счет повышения селективности к образованию NH_3 . Таким образом, стабилизация Ru привела к ликвидации его основного достоинства – селективности превращения NO_x в N_2 , что привело к тому, что Ru катализаторы восстановления NO_x так никогда и не были запущены в производство.

Нанесенные катализаторы $\text{Me/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Pt, Pd, Ru}$), эксплуатирующие эффект взаимодействия металл-носитель, полученные и исследованные в данной работе, обладают очень высокой активностью в процессах окисления CO, CH_4 , реакциях $\text{CO} + \text{NO}$ и окислении сажи, что позволяет снизить стоимость нанесенных катализаторов и делает их перспективными материалами для TWC приложений.

Стабилизация нанесенного Ru за счет взаимодействия с поверхностью CeO_2 , в исследованной системе $\text{Ru/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ позволяет значительно расширить диапазон рабочих температур, и может способствовать внедрению Ru в TWC в качестве замены для дорогостоящих родиевых материалов.

1.3.3. Применение в катализаторах очистки дизельных выбросов (DOC).

Условия эксплуатации дизельных катализаторов обычно сильно отличны от применяемых в бензиновых трехфункциональных (TWC) катализаторах, так как

выхлоп всегда содержит избыток кислорода, который создает окислительную среду, оказывающую влияние на активный компонент катализатора. Важным отличием между катализаторами очистки дизельных выбросов по сравнению с TWC, является невозможность каталитического восстановления NO_x в условиях окисляющей среды, поэтому классический окисляющий дизельный катализатор (DOC) обеспечивает лишь удаление CO и остатков углеводородов. Выхлоп дизельного двигателя имеет существенно меньшую температуру, чем выхлоп бензинового, что также накладывает ограничения на выбор активного компонента катализатора и требует применения более активных каталитических систем.

Другой серьезной проблемой для дизельных катализаторов является возможность отравления серой. Как бензины, так и дизельные топлива могут содержать существенные количества органических производных серы, которые образуют при сгорании газообразные серосодержащие продукты, способные быстро отравить палладиевые катализаторы. Несмотря на то, что платиновые катализаторы также подвержены отравлению серой, последние все же оказываются значительно более стойкими к отравлению соединениями серы. При более высоких температурах, характерных для бензиновых выхлопов, возможно спонтанное протекание процесса десульфатирования. Сульфаты, блокирующие активные центры катализатора, десорбируются при высокой температуре с восстановлением большей части начальной активности катализатора, в то время как в более холодном дизельном выхлопе этот процесс оказывается невозможным, что приводит к отравлению дизельных катализаторов.

Высокая активность при небольших температурах, стойкость активной фазы катализатора в условиях богатой кислородом среды, а также более высокая стойкость к сере, являются основными причинами того, что для нейтрализации основных токсикантов дизельных выбросов находят применение лишь катализаторы на основе платины. Платиновый активный компонент традиционно используется в первичном каталитическом блоке системы нейтрализации дизельных выбросов, обычно представляющий собой систему $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, эффективный окисляющий катализатор очистки дизельных выбросов (DOC) должен обладать высоким каталитическим действием при сравнительно невысоких температурах, должен быть стойким к постоянной окислительной среде и обладать стойкостью к отравлению соединениями серы.

Каталитическая система $Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$, полученная и исследованная в данной работе, обладает всем набором свойств, необходимых для эффективной работы в качестве окисляющего дизельного катализатора (DOC). Катализатор устойчив в окислительной среде (т.к его основу составляют окисленные формы взаимодействия металл-носитель), обладает очень высокой каталитической активностью по отношению к CO и CH_4 (и др. углеводородам) при достаточно низких температурах. В тоже время, высокая дисперсность нанесенной фазы в системе типа Pt/CeO_2 , обеспечиваемая взаимодействием металл-носитель, является необходимым условием для формирования устойчивости к отравлению серой [103,104].

1.3.4. Применение в составе каталитических сажевых фильтров (CSF).

Большой проблемой при очистке дизельных выбросов является наличие больших количеств оксидов азота и частиц сажи. Ужесточение норм по содержанию сажи приводит к необходимости применения специального блока в конструкции нейтрализатора – сажевого фильтра, обеспечивающего механическую фильтрацию выхлопа для освобождения от взвешенных частиц сажи. Постепенное накопление сажи приводит к росту гидравлического сопротивления фильтра и нарушению режима работы дизельного двигателя, что требует периодического удаления накопленной сажи. Наиболее эффективным методом решения этой проблемы является применение каталитического покрытия сажевого фильтра наночастицами благородного металла, существенно снижающее температуру окисления сажи.

Особенно привлекательным материалом для каталитических сажевых фильтров является CeO_2 , обладающая известной каталитической активностью в реакциях окисления сажи [105]. Исследования автора данной работы [106], а так-

же данные литературных источников [105,107] показывают, что использование активной фазы в виде нанодиспергированной Pt и особенно Ru значительно увеличивают каталитическое действие в отношении сажи и значительно снижают температуру ее окисления.

Несмотря на высокую активность платины в реакциях окисления CO и углеводородов, ее активность, как и активность других платиновых металлов в процессе окисления сажи оказывается существенно ниже, чем активность более дешевого платинового металла – рутения. Хотя попытки использовать рутений в системах каталитической очистки выбросов осуществлялись, последний все же не нашел применения в этой области в виду высокой летучести высшего оксида, приводящей к удалению активного компонента катализатора [108]. В тоже время, усиление взаимодействия активного компонента с поверхностью оксидного носителя совместно с пониженной температурой, характерной для дизельных выбросов, а также небольшая стоимость Ru делают его привлекательным кандидатом для применения в качестве каталитического покрытия в сажевых фильтрах.

Таким образом, системы Ru/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂, полученные и исследованные в данной работе, могут быть предложены в качестве эффективных катализаторов для каталитических сажевых фильтров (SCF) при очистке дизельных выбросов.

1.3.5. Другие области применения катализаторов Me/CeO₂ (Me=Pt,Pd,Ru).

Катализаторы на основе CeO₂, содержащие металлы платиновой группы, обладают очень высокой каталитической активностью в целом ряде реакций, имеющих большое прикладное значение для различных промышленных химических процессов, и обладают достаточно универсальным каталитическим действием. Особенно важными областями применения катализаторов этого типа являются процессы окисления, очистка выбросов двигателей внутреннего сгорания от CO, CH₄ и сажи, TWC катализ, процессы окисления органических веществ.

Нанесенная система Pd/CeO₂ является многообещающим эффективным катализатором окисления углеводородов [109,110], метана [63,69,111-113], окисления CO [27,41,64,66,68,71,114,115], синтеза [61] и разложения метанола [110,116],

реакции конверсии CO водяным паром (WGSР) [87], “сухого” реформинга метана в синтез-газ с помощью CO₂ [88], реакции метанирования диоксида углерода [46], в составе анодов для прямого окисления углеводородов твердотельных оксидных топливных ячеек [117] и др.

Система Pt/CeO₂ демонстрирует превосходные каталитические свойства в реакциях: окисления CO [60,74,114,118], окисления углеводородов и восстановления NO [60], окисления метана [113,119], каталитического разложения [120,121] и каталитического окисления метанола [121,122], реакции конверсии CO водяным паром (WGSР) [123], реакции метанирования диоксида углерода [46], каталитического восстановления NO_x [124,125], процессах ТWС катализа [77]. Высокая каталитическая активность системы в окисляющей среде и ее высокая термическая стойкость делают ее привлекательной в качестве материала для каталитических нейтрализаторов дизельных выбросов [126,127].

Нанесенные катализаторы на основе системы Ru/CeO₂ являются эффективными катализаторами процессов синтеза аммиака [51], окисления CO [41,81,128], процессах ТWС катализа [82,129], процессе очистки загрязненных сточных вод [90], влажного окисления уксусной кислоты [78,80,130], окисления сажи и летучих органических веществ [105,106,131], синтеза индола дегидрированием [79], окислении органических спиртов [83], органических реакциях с активацией связей С-С и С-Н [132].

1.4. Ацетилацетонатные прекурсоры платиновых металлов.

1.4.1. Влияние метода синтеза на свойства нанесенных катализаторов.

Имеется множество разнообразных методов приготовления нанесенных металлических катализаторов: пропитка по остаточной влагоемкости, нанесение с помощью органометаллических производных, катионный или анионный обмен с поверхностью носителя, соосаждение металлов совместно с носителем, золь-гель методы и другие способы. Каждый из способов получения нанесенных металлических катализаторов обладает своими достоинствами и недостатками. С одной стороны, сложные методы нанесения позволяют осуществить более тщательный

контроль за свойствами получаемых катализаторов (размер частиц нанесенной фазы, распределение частиц по размерам, контроль взаимодействия с поверхностью носителя и др.), с другой стороны, они достаточно сложны, требуют применения дорогостоящей аппаратуры и материалов, что делает их неприменимыми в практическом производстве катализаторов. Наиболее простым и широко исследованным способом нанесения, имеющим широкое распространение в производстве катализаторов, является метод пропитки носителя по остаточной влагоемкости. Получение нанесенного катализатора этим способом сводится к пропитке носителя раствором прекурсора заданной концентрации, отделению носителя от раствора прекурсора, сушке и разложению нанесенного прекурсора путем термической обработки.

Несмотря на видимую простоту, даже такой метод приготовления катализаторов включает длинную цепь разнообразных химических превращений. Последние начинаются уже при растворении исходного соединения металла, которое в зависимости от концентрации, температуры, действия света и т.п. может менять состав и структуру, вступая в различные процессы диссоциации, сольволиза, деполимеризации или олигомеризации. Еще более существенные изменения предшественника протекают при его закреплении на носителе (лигандное замещение, окислительно-восстановительные реакции, деградация би- и полиядерных комплексов и другие процессы), чему способствует увеличение на несколько порядков локальной концентрации комплекса при нанесении. Сушка и термическая обработка, которые обычно относят к “физическим” процессам, также имеют химическую составляющую, включающую возможности взаимодействия прекурсора и продуктов его разложения с поверхностью носителя, процессы окисления и восстановления поверхностных слоев носителя и нанесенного компонента, диспергирование и агломерацию частиц путем химического переноса и другие процессы.

В процессе приготовления нанесенных катализаторов на основе благородных металлов важное значение имеет химическая природа используемого прекурсора и его структурные особенности. Так например, широко распространенные хлоридные прекурсоры, такие как H_2PtCl_6 , H_2PdCl_4 , кислые растворы хлорида Ru,

могут вступать во взаимодействие с компонентами носителя, имеющими щелочную природу, а их термическое разложение, как правило, приводит к сильной агломерации частиц наносимого компонента, что связано с химическим транспортом под действием следов хлора. Более того, следы хлорид-иона значительно снижают стойкость катализатора к спеканию, способствуют агломерации фаз и подавляют каталитическую активность материала в окислительно-восстановительных реакциях.

Структурные особенности прекурсора также могут играть важную роль. Так, например, применение объемных органо-металлических комплексов, таких как ацетилацетонаты Ru, Pd, Pt, способствует получению высокодисперсных частиц за счет большой площади требуемой адсорбционной площадки, препятствующей посадке металлических центров близко друг к другу [133]. Применение многоядерных комплексов с несколькими металлическими центрами особенно удобно для получения нанесенных биметаллических частиц, так как близость атомов металла в составе комплекса частично сохраняется и при термической обработке комплекса, обеспечивая близость атомов металла и высокую степень однородности их распределения в пространстве, что способствует образованию фаз с биметаллическим составом [133].

В идеале, дизайн активного центра требует полного контроля химических превращений предшественника металла в процессе синтеза катализатора. К сожалению, это пока находится на границе или за пределами возможностей современных физико-химических методов, особенно, в применении к гетерогенным катализаторам с низким содержанием нанесенного компонента. В связи со сложностью и большим числом возможных процессов, очень важно подробное исследование всех стадий процесса нанесения для обеспечения максимального контроля над протекающими превращениями и получения материала с нужными свойствами.

1.4.2. Преимущества ацетилацетонатных прекурсоров.

Предшественники платинового металла, не содержащие хлора, вызывают особый интерес в трех случаях:

1. Если выбранный носитель не способен адсорбировать H_2PtCl_6 , H_2PdCl_4 , кислые растворы хлоридов рутения, гидроксокомплексы соответствующих металлов (напр. силикагель) или подвержен сильным деструктивным изменениям в кислой среде (как например, MgO).

2. При необходимости полностью избежать загрязнения катализатора хлорид-ионами, которые способны оказывать сильное дезактивирующее действие, в частности, в реакциях окисления. Нехлоридные предшественники требуются также при проведении сравнительных исследований и при дизайне каталитических систем с необычным состоянием нанесенного металла. Наибольшее распространение для этих целей получили комплексы платины, палладия и рутения с аминными лигандами и ацетилацетоном.

3. При необходимости получения чрезвычайно высокодисперсных систем и биметаллических частиц. Размер молекул комплексных ацетилацетонатов достаточно велик и позволяет блокировать занятую на носителе площадку для адсорбции посторонних ионов, что позволяет достигать повышенной устойчивости частиц к агломерации. В качестве дополнительного преимущества можно указать на легкость термического разложения этих производных при невысоких температурах, что позволяет в значительной мере уменьшить спекание при термической обработке нанесенных прекурсоров.

В то время как ацетилацетонаты многих металлов проявляют высокую реакционную способность по отношению к поверхностным гидроксильным группам $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, комплексы палладия (как и платины) устойчивы к действию H^+ и OH^- и взаимодействуют только с льюисовскими центрами носителя. Скорость закрепления $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (или $\text{Pt}(\text{acac})_2$) на предварительно дегидроксилированной поверхности оказывается существенно выше, чем на поверхности исходного (гидроксилированного) носителя, и получаемый в первом случае катализатор отличается

«корочковым» покрытием, тогда как второй имеет равномерное распределение металла по гранулам $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [134].

Частицы металла формируют, как правило, термической обработкой закрепленного комплекса в окислительной среде с последующим восстановлением при 200 - 500°C. На протекающие при таких обработках процессы сильное влияние оказывает как природа носителя, так и среда, в которой проводится термолиз, и при благоприятных условиях оказывается возможным получение очень дисперсных Pd, Pt и Ru катализаторов [135]. К недостаткам ацетилацетонатных комплексов можно отнести необходимость использования в этом случае органических растворителей, а также трудную доступность и высокую стоимость исходных материалов.

1.4.3. Обзор методов получения ацетилацетонатов Pt (II), Pd (II), Ru(III).

Ru(acac)₃. В литературе описано множество методик получения Ru(acac)₃, большинство которых заключается в реакции RuCl₃ с ацетилацетоном в присутствии щелочного реагента, необходимого для образования ацетилацетонат-аниона. Реакцию проводят в среде органического растворителя. Для повышения выхода продукта необходимо использовать значительный избыток ацетилацетона. По окончании реакции растворитель отгоняют, а продукт перекристаллизовывают из бензола. Обзор методик синтеза приведен в работе [136]. Наибольший выход продукта получен при проведении реакции с RuCl₃ в ацетилацетоне.

Pd(acac)₂. Литература содержит множество методик получения Pd(acac)₂, в основном, сводящихся к реакции PdCl₂ или K₂PdCl₄ с ацетилацетоном в присутствии щелочного реагента, необходимого для образования ацетилацетонат-аниона [137,138]. Реакцию проводят в водном растворе [137,138] или органическом растворителе [139]. По окончании реакции продукт отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из органического растворителя. Продукт образуется значительно легче, чем аналогичное производное Pt, что характеризуется хорошим выходом, зависящим, однако, от деталей процедуры получения ([137]-75%, [138]-99%).

Pt(acac)₂. В отличие от синтезов комплексов Ru и Pd, получение ацетилацетоната платины связан со значительными практическими трудностями и значительной потерей используемой платины. Несмотря на химическую аналогию производных Pt(II) с производными Pd(II), воспроизведение условий синтеза ацетилацетоната палладия не приводит к получению Pt(acac)₂, к аналогичному результату приводит и попытка получения комплекса в условиях синтеза Ru(acac)₃. Первые ацетилацетонат платины был получен еще Вернером [140], но выход по указанному методу, воспроизведенному позднее Гринбергом и Капустинским [141], не превышал 25-35%. В попытке объяснить столь малый выход высказывалось предположение о высокой прочности связи платины с хлором, характерной для кинетически устойчивого хлоридного комплекса Pt(II) – иона [PtCl₄]⁽²⁻⁾, использовавшегося в качестве исходного соединения платины (K₂[PtCl₄]).

Впоследствии при исследовании состояния платины в перхлоратных растворах, автором работы [142] было обнаружено, что в отсутствие хлоридов в 1М растворе HClO₄, платина существует в виде свободных гидратированных катионов [Pt(H₂O)₄]⁽²⁺⁾. Более поздний метод получения Pt(acac)₂, разработанный авторами [143], состоял в обработке такого раствора раствором ацетилацетоната натрия и позволял повысить выход искомого соединения до 70%. Наиболее поздним предложенным методом является методика, изложенная авторами американского патента [144], использующая растворы H₂[Pt(OH)₆] и ацетилацетон в присутствии восстановителя. Несмотря на заверения авторов о практически количественном выходе, воспроизведение представленной ими методики не привело к получению целевого продукта.

Метод [143] состоит в обработке раствора перхлората платины в 1М хлорной кислоте небольшим избытком раствора ацетилацетона в щелочи. Несмотря на видимую простоту, использование метода связано с существенными препаративными трудностями. В качестве исходного соединения платины использовали K₂PtCl₄, который растворяли в 1М хлорной кислоте для получения осадка KClO₄ и раствора H₂[PtCl₄]. Для разрушения хлоридного комплекса использовался избыток смеси AgClO₄ и Hg(ClO₄)₂, связывавший хлорид-ионы в нерастворимый оса-

док AgCl и мало диссоциированный HgCl_2 . В присутствии лишь хлорида серебра реакция идет чрезвычайно медленно и требует нагревания до 70°C в инертной атмосфере в течение не менее 7-10 дней (что связано с промежуточным образованием практически нерастворимого $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$), но приводит к чистому раствору перхлората платины [142]. При применении перхлората ртути (ускоряющего гидролиз хлоридов платины) реакция завершается в течении 4-5 часов, но сопровождается серьезным загрязнением раствора растворимым HgCl_2 , отделение которого практически невозможно. Присутствие HgCl_2 в растворе реагента приводит впоследствии к образованию ацетилацетонатных производных ртути [145], высаживающихся совместно с конечным продуктом.

1.4.4. Взаимодействие ацетилацетонатов с поверхностью носителей.

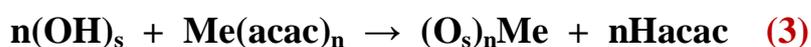
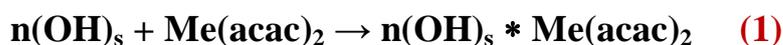
В обзоре, посвященном нанесенным ацетилацетонатам металлов [133], высказывалось предположение о том, что нуклеация нанесенного комплексного соединения может быть сохранена путем термолиза лигандов в мягких условиях в контролируемой атмосфере. При соблюдении этих условий возможно получение дисперсного оксида металла, фиксированного на поверхности носителя.

В самом деле, эксперименты по применению различных прекурсоров, произведенные многими авторами, показывают, что в одних и тех же условиях обработки, частицы получаемые из ацетилацетонатного прекурсора обладают значительно большей дисперсностью, чем образцы полученные из нитрата палладия [135]. Указанный факт демонстрирует всю важность взаимодействия прекурсора с носителем и требует отдельного рассмотрения указанного вопроса.

Одними из первых работ, сообщавших о специфическом взаимодействии ацетилацетонатов с поверхностью, были работы по исследованию термолиза $\text{Pd}(\text{acac})_2$ и $\text{Ru}(\text{acac})_3$, нанесенных на поверхность γ -оксида алюминия методом тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей в дальней области (EXAFS) [146,147]. Опыты с образцами с малой загрузкой металла показали наличие хемосорбции комплексных соединений на поверхности γ -оксида алюминия, что привело к мысли о взаимодействии прекурсора с координационно ненасыщенными

центрами поверхности. Несмотря на различную химическую природу использованной атмосферы (H_2 или O_2), в обоих случаях по завершению термолиза обнаруживалось присутствие атомов металла связанных с кислородом носителя, равно как и металл в свободном состоянии. Оба автора указывают на образование чрезвычайно высокодисперсных частиц благородного металла, увеличивающихся в размерах при повышении температуры термической обработки.

В последующей работе автора [148] проводилось исследование кислородного термолиза $Pd(acac)_2$, $Pt(acac)_2$ и $Ru(acac)_3$, нанесенных на поверхность силикагеля и γ -оксида алюминия. Нанесение прекурсоров на поверхность носителей привело к мысли о существовании нескольких механизмов адсорбции прекурсоров. Помимо очевидной неспецифической физической адсорбции, было обнаружено взаимодействие прекурсоров с координационно ненасыщенными площадками Al^{3+} , а также взаимодействие с гидроксильными группами поверхности носителя:



Исследование пропитки $\gamma-Al_2O_3$ растворами ацетилацетонатов Ru , Pd , Ru , указало на наличие заметной хемосорбции последних за счет реакции с координационно ненасыщенными площадками носителя по механизму (2), приводящему к образованию поверхностных соединений ацетилацетона с алюминием типа $[Al(acac)_x]_s$. Для объяснения особенностей наблюдаемого термического разложения, было сделано предположение о каталитическом действии платинового металла в отношении разложения поверхностных ацетилацетонатов алюминия:



Термическое разложение образца $Pd(acac)_2$, нанесенного на поверхность γ -оксида алюминия по механизму (2), характеризуется одиночной экзотермой на кривой ДТА, соответствующей температуре 250-260°C. Разложение того же ком-

плекса, нанесенного по механизму простой адсорбции (1), существенно отлично и характеризуется отчетливой изотермой при температуре в 220°C, что соответствует данным термолиза на силикагеле и указывает на протекание взаимодействия по механизму (3), не характерному для других ацетилацетонатов платиновых металлов. Плоская изотерма разложения Pt(acac)₂ указывает на слабость специфической адсорбции и преобладание механизма (1). Тем не менее сдвиг характерных пиков кривой ДТА в область 290-300°C, несомненно, указывает на наличие сильного взаимодействия с поверхностью.

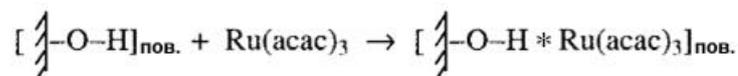
Пропитка носителя раствором Ru(acac)₃ приводит к фиксации последнего по механизму физической адсорбции (1), однако его термолиз указывает на двухстадийное разложение. Термолиз образца при температуре 200°C приводит к появлению характерного пика кривой ДТА и не сопровождается десорбцией компонентов в газовую фазу, что соответствует взаимодействию с носителем по механизму (2). Измеренная величина потери массы, отвечает полному удалению ацетилацетонатного лиганда и связана со второй экзотермой, отмечаемой при 270°C (продукт – ацетон).

Вопрос взаимодействия различных ацетилацетонатов с Al₂O₃ рассматривался и в ряде более новых работ [149-151], также имеются исследования взаимодействия ацетилацетонатов с поверхностью SiO₂ [148,149,152], которые, однако, не представляют интереса с точки зрения подтверждения в них специфического взаимодействия прекурсора с носителем. Данные о взаимодействии ацетилацетонатов с поверхностью оксидов церия в доступных литературных источниках отсутствуют.

Резюмируя данные литературы, можно заключить, что взаимодействие ацетилацетонатов металлов платиновой группы может быть описано при помощи трех характерных механизмов:

1. Ассоциативная адсорбция. При этом виде слабого взаимодействия ацетилацетонаты металлов реагируют с носителем, сохраняя все свои лиганды. Такое взаимодействие обычно рассматривают в качестве вида неспецифического взаимодействия, в котором квазиэлектронные системы ацетилацетонатных лигандов

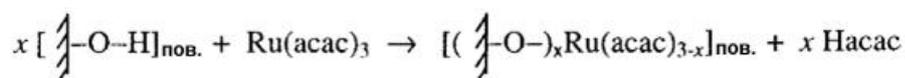
связаны с гидроксильными группами поверхности носителя посредством слабой водородной связи. Высокая стабильность ацетилацетоната металла и низкая температура реакции способствует проявлению этого типа слабого взаимодействия по механизму:



2. Диссоциативная адсорбция. Такой тип взаимодействия характерен для дегидроксилированного (активного) оксида алюминия, содержащего значительные количества координационно ненасыщенных площадок. При диссоциативной адсорбции один или большее количество лигандов вступают в прямое связывание с поверхностью посредством реакции на координационно ненасыщенных площадках – ионах металла, формирующего оксидный носитель, приводя к координации металла из комплексного соединения с поверхностными ионами кислорода. Данный тип взаимодействия реализуется лишь на оксиде алюминия ввиду того, что реакционная способность ацетилацетонатов недостаточно велика для раскрытия силоксановых мостиков силикагелей:



3. Адсорбция с обменом протона. В данном типе сильного взаимодействия, ацетилацетонаты реагируют с одной или большим количеством гидроксильных (ОН) групп поверхности оксидного носителя с высвобождением свободного лиганда, переходом его в адсорбированное состояние либо, удалением в жидкую или газовую фазу. Указанная реакция приводит к образованию ковалентных связей кислород-металл. Такой тип взаимодействия характерен для реакций, протекающих при термической обработке ассоциативно связанных ацетилацетонатов металлов (термолиз с переносом протона), по механизму:



Следует обратить внимание на то, что механизмы (2) и (3) обладают ярко выраженной способностью к насыщению. В обоих случаях насыщение связано с ограничением числа структурных фрагментов, участвующих в образовании связи.

Так, например, насыщение взаимодействия с обменом протона связано с ограниченным числом гидроксильных групп, доступных на поверхности оксидного носителя, в то время как насыщение взаимодействия по механизму диссоциативной адсорбции связано с ограниченным числом доступных координационно ненасыщенных площадок. Величина насыщения сильной адсорбции по механизму (2) зависит от удельной поверхности носителя и, как правило, не велика.

1.5. Заключение литературного обзора.

Проведенное изучение литературы показало необходимость продолжения научно-исследовательских работ по вопросам оценки влияния взаимодействия металл-носитель в нанесенных системах вида Me/CeO_2 (где $Me=Pt, Pd, Ru$) на их физические и химические свойства, а также технические характеристики (каталитическая активность, химическая и термическая стойкость и др.). Использование особых свойств, сообщаемых взаимодействием металл-носитель, позволяет получать высокоактивные каталитические системы для практического применения в широком круге процессов промышленного химического синтеза и процессах очистки газовых выбросов.

Как следует из данных литературного обзора, усиление каталитической активности и термической стабильности может быть достигнуто как путем выбора типа и метода формирования материала носителя, так и выбором оптимального состава и способа нанесения активного компонента катализатора.

Более ранние исследования многих авторов показали целесообразность применения катализаторов на основе диоксида церия (модифицированных добавками диоксида циркония и оксидов РЗЭ) в качестве эффективного носителя для высокодисперсных металлов платиновой группы.

Диоксид церия обладает уникально-высокой подвижностью кислорода кристаллической решетки и высоким значением кислородной емкости. Он проявляет и ряд уникальных окислительно-восстановительных свойств, связанных с сохранением кубической флюоритовой структуры в относительно широком диапазоне промежуточных фаз восстановления.

При восстановлении CeO_2 поверхностные ионы кислорода удаляются значительно легче, чем ионы, лежащие в глубине материала. Введение добавки ионов Zr^{4+} увеличивает мобильность кислорода решетки, что приводит к снижению температур, необходимых для окислительно-восстановительных циклов. Введение добавки ZrO_2 приводит к значительному повышению кислородной накопительной способности (OSC).

Введение в CeO_2 дополнительных трехзарядных ионов РЗМ увеличивает число выгодных позиций дефектообразования, что приводит к значительному увеличению кислородной накопительной способности (OSC), находящейся в тесной корреляции с активностью допированных каталитических систем. Добавка небольшого количества ионов других РЗЭ приводит не только к повышению кислородной OSC, но и к изменению параметра решетки и модификации термической стабильности системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Me}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{PЗЭ}$) со структурой твердого раствора обладают каталитической активностью во всех процессах, ключевых для очистки газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания (окисление CO , C_xH_y , сажи, восстановление NO_x), а также в широком спектре других каталитических процессов. Тем не менее, в отсутствие нанесенного активного компонента каталитическое действие оказывается достаточно интенсивным лишь при весьма жестких температурных условиях, что требует нанесения значительно более эффективных активных фаз, например, металлов платиновой группы. Нанесенные системы на основе твердых растворов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Me}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{PЗЭ}$), содержащие дисперсную активную фазу из Pt, Pd и Ru, безусловно, представляют большой интерес в качестве TWC, DOC и CSF катализаторов, а также в качестве катализаторов во многих промышленных каталитических процессах.

Одним из наиболее эффективных носителей рассмотренного класса (по величине активности и значению OSC) является тройная оксидная система $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, которая и была использована в качестве носителя в нанесенных катализаторах, синтезированных и исследованных в данной работе.

Системы типа CeO_2/Pt , CeO_2/Pd , CeO_2/Ru характеризуются весьма сильным взаимодействием металла с CeO_2 , часто осуществляющимся по механизму отличному от классического механизма взаимодействия металл-носитель, заключающегося в покрытии поверхности нанесенных частиц вновь сформированными слоями материала носителя (SMSI). В противоположность классическому механизму, взаимодействие металл-носитель в выше указанных системах приводит к образованию особых поверхностных форм взаимодействия (ПФВ), вероятно, представляющих собой фазы смешанных соединений на поверхности носителя, а также ряд поверхностных твердых растворов и специфических “адсорбционных” структур. Необычное строение активных центров систем типа Me/CeO_2 (где $\text{Me}=\text{Pt}$, Pd , Ru) приводит к весьма яркому проявлению синергизма каталитических свойств и появлению новых уникальных особенностей, что представляет значительный интерес для дальнейших структурных и каталитических исследований, являющихся предметом исследований в данной работе.

Свойства нанесенных Pt , Pd , Ru катализаторов зависят от способа их приготовления, а также типа использованных прекурсоров. Применение ацетилацетонатов Pt (II), Pd (II), Ru (III) в сочетании с правильно выбранными условиями синтеза, позволяют получать катализаторы с высочайшей дисперсностью нанесенной активной фазы. Указанные прекурсоры не содержат хлора, что оказывает положительное влияние на каталитическую активность нанесенных систем в реакциях окисления, а также позволяют за счет своей структуры в значительной мере подавить процессы спекания нанесенного активного компонента при проведении термической обработки. Строение активных центров получаемых систем и их каталитическое действие находятся в прямой взаимосвязи с их химической предисторией и процессами, происходящими с соединением-прекурсором в ходе приготовления катализатора (генезисом). Наличие такой взаимосвязи требует обстоятельного изучения особенностей процесса генезиса и тщательного контроля условий синтеза нанесенных катализаторов.

Взаимодействие ацетилацетонатов Pt (II), Pd (II), Ru (III) с поверхностью оксидных носителей при пропитке и термической обработке может протекать по

различным механизмам, приводящим к закреплению комплекса на поверхности носителя (ассоциативная адсорбция), или к замещению части ионов оксида на ион платинового металла (диссоциативная адсорбция). Преимущественное направление процесса зависит от температуры, среды и химической природы комплекса. Процесс термического разложения комплексов, закрепленных на поверхности носителя, при свободном доступе воздуха завершается при весьма низких температурах (300°C) и приводит к образованию высокодисперсных фаз платинового металла или его оксида. Последующее восстановление в водороде приводит к получению нанесенных катализаторов с ультрадисперсным активным компонентом (размеры частиц менее 1-2 нм).

Анализ имеющихся литературных данных о процессе синтеза высокодисперсных систем $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (где $\text{Me}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$), полученных с использованием ацетилацетонатных прекурсоров, и осмысление связи между условиями проведения их синтеза с дисперсностью и каталитическими свойствами готовых катализаторов, позволило предположить возможность использования аналогичной по смыслу методики для получения ультрадисперсных систем $\text{Me}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, являющихся предметом исследования в данной работе.

Изучение литературных источников показало, что несмотря на значительный практический интерес к системам типа Me/CeO_2 (где $\text{Me}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$) и известную реакционную способность молекул ацетилацетонатов в отношении оксидных материалов-носителей, процесс взаимодействия указанных комплексов с поверхностью CeO_2 до сих пор не изучен и безусловно заслуживает внимательного исследования.

Тщательное рассмотрение всех процессов, протекающих при синтезе катализаторов и особое внимание к генезису молекул-прекурсоров являются ключевыми не только для эффективности получаемых катализаторов, но и для решения задачи установления природы взаимодействия производных платиновых металлов с поверхностью CeO_2 .

1.6. Постановка задач диссертационного исследования.

Первоначальной целью данной работы являлись синтез и изучение каталитических свойств нанесенных систем типа $\text{Me}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ (где $\text{Me} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$) в рамках поиска новых высокоактивных каталитических систем для различных процессов промышленной химической технологии и каталитической очистки газовых выбросов. Указанный тип нанесенных катализаторов обладал хорошей перспективой на обнаружение синергизма каталитической активности системы металл-носитель, отмеченного для многих других нанесенных церийсодержащих систем, являющегося ключевым для получения высокоактивных нанесенных систем при минимальных затратах на дорогостоящий нанесенный компонент.

Предполагая наличие связи между характером генезиса прекурсора и формированием особых структур на интерфейсе между носителем и активной фазой катализатора, была поставлена задача по синтезу названных каталитических систем с использованием комплексных ацетилацетонатных прекурсоров, отличающихся известной реакционной способностью в отношении поверхности оксидных материалов, применяемых в качестве носителей.

В результате предварительных экспериментов была показана необычно высокая активность полученных нанесенных катализаторов в процессах окисления CO , CH_4 , реакции $\text{CO} + \text{NO}$ и процессе окисления сажи, а также были получены данные указывающие на необычное состояние активных центров в этих системах, связанное с проявлением взаимодействия металл-носитель.

Попытки объяснить полученные данные, используя литературные источники, не увенчались успехом. Оказалось, что природа и структура образующихся форм взаимодействия в системах типа Me/CeO_2 ($\text{Me}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$) к настоящему моменту изучены недостаточно, ввиду больших экспериментальных трудностей, связанных с исследованием сверхмалых структур на поверхности оптически плотного CeO_2 . Не была установлена и связь между каталитическим действием и присутствием различных форм взаимодействия металл-носитель, а также особенности взаимодействия для различных металлов платиновой группы.

Учитывая высокую каталитическую активность систем, исследованных в настоящей работе, представлялось весьма важным установить природу взаимодействия металл-носитель в системах $\text{Me}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{Me}=\text{Pt},\text{Pd},\text{Ru}$), тип и структуру образуемых форм взаимодействия, а также роль генезиса использованных ацетилацетонатных прекурсоров в формировании этих новых, высокоактивных каталитических центров. Решение указанных задач является серьезным вызовом даже для самых современных методов исследования поверхности и структуры нанесенных катализаторов и представляет огромный научный и практический интерес.

Дополнительным направлением исследования была задача оценки возможности применения синтезированных нанесенных систем в процессах очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания, являющаяся одной из основных в комплексе проблем, связанных с антропогенным загрязнением атмосферы как в местах большого скопления людей, так и в глобальном масштабе.

Таким образом, был сформирован круг опытных и теоретических задач, решаемых в ходе данной работы, а также цели настоящего диссертационного исследования.

Целью настоящей работы являлись: исследования природы и структуры фаз взаимодействия металл-носитель в нанесенных системах $\text{Me}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$), полученных с использованием ацетилацетонатных прекурсоров; исследования роли генезиса ацетилацетонатов в формировании структур взаимодействия, а также установление связи между каталитической активностью полученных катализаторов и свойствами структур взаимодействия, являющихся их активными центрами. В качестве дополнительной, была поставлена цель оценки возможности практического применения синтезированных нанесенных систем в составе катализаторов для очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания как бензинового, так и дизельного типа. Для достижения этих целей должны быть решены следующие задачи:

- 1.** Проведение синтеза трехкомпонентного оксидного носителя состава $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$. Изучение его текстурных и структурных свойств. Установление

размера частиц и строения поверхностного слоя методами дифракции рентгеновских лучей и дифракции электронов. Выявление химического состояния элементов, входящих в состав носителя при помощи ELNES и XANES спектроскопии, а также оценка количества структурных дефектов в составе полученного материала носителя.

2. Осуществление синтеза ацетилацетонатов Pt, Pd, Ru. Исследование процесса их термического разложения после нанесения на поверхность синтезированного носителя. Исследование адсорбционных процессов, протекающих во время пропитки носителя раствором комплексов в органическом растворителе. Определение вида взаимодействия между ацетилацетонатами и поверхностью носителя.

3. Исследование генезиса продуктов взаимодействия комплексов с поверхностью носителя в ходе термического разложения на воздухе и высокотемпературной обработки в среде водорода, входящих в процесс синтеза нанесенного катализатора, путем контроля локального окружения атомов платинового металла на всех стадиях процесса при помощи метода EXAFS, а также других физико-химических методов.

4. Проведение синтеза катализаторов $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ (где Me = Pt, Pd, Pt) с содержанием 0.5, 1 и 2 мас. % нанесенного металла, изучение их структурных и текстурных характеристик. Исследование химического состояния активных центров катализатора при помощи методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и абсорбционной рентгеновской спектроскопии в околоразрывной области (XANES). Определение структуры и размеров кластеров поверхностных фаз взаимодействия металл-носитель (ПФВ) при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) и метода протяженной тонкой структуры рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS).

5. Исследование каталитических свойств полученных нанесенных катализаторов в процессах низкотемпературного окисления CO, полного окисления CH_4 ,

реакции восстановления оксида азота $\text{CO} + \text{NO}$, а также каталитических свойств в процессе окисления сажи.

6. Оценка возможности применения полученных катализаторов в составе трехфункциональных катализаторов (TWC), окислительных катализаторах очистки дизельных выбросов (DOC), а также в составе сажевых фильтров с каталитическим покрытием (CSF).

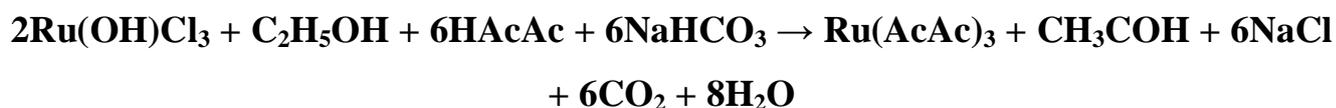
2. Экспериментальная часть.

2.1. Получение катализаторов и их прекурсоров.

2.1.1. Получение ацетилацетонатов Pt (II), Pd (II) и Ru (III).

Обзор методов получения ацетилацетонатов Pd, Ru, Pt представлен в литературном обзоре. В ряде случаев литературные методики были изменены для применения доступных прекурсоров и увеличения выхода или качества получаемого продукта. Фотографии полученных продуктов представлены на [рис. 18-20](#). Для идентификации полученных материалов и контроля их чистоты были измерены ИК-спектры полученных ацетилацетонатов на таблетках KBr, характерные линии сравнивали с данными литературных источников. Полученные спектры представлены на [рис. 21](#).

Ru(acac)₃. Для использования в качестве прекурсора доступного соединения Ru(IV) методика [136] была модифицирована следующим образом:



2г оксохлорида рутения (IV) растворяют в 100 мл ацетилацетона, добавляют 2 мл этанола и 2.35г соды. Смесь переносят в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, добавляют щепотку кварцевых кипелок, помещают на колбонагреватель и нагревают до кипения в течение 4 часов (Примечание 1). Раствор фильтруют через бумажный фильтр, а полученный осадок промывают небольшой порцией (10 мл) свежего растворителя. Объединенный фильтрат упаривают до полноты отгонки ацетилацетона (Примечание 2). Полученный сырой продукт очищают перекристаллизацией из ацетилацетона. Для этого продукт растворяют в минимальном количестве ацетона, упаривают до начала кристаллизации, охлаждают до комнатной температуры и отделяют выпавший продукт фильтрованием, а маточный раствор подвергают дальнейшему выпариванию до начала кристаллизации следующей порции продукта. Упаривание повторяют до

выделения основной массы продукта (Примечание 3). Выход чистого продукта составляет 2.5 г (теория – 3.52г, 71%).

Примечание 1. При кипячении изначально черно-коричневая окраска раствора (связанная с наличием Ru (IV)) меняется на характерно темно-красную, характерную для растворов производных Ru (III). Нерастворенный остаток состоит в основном, из NaCl с примесью исходного бикарбоната.

Примечание 2. Отгонку ведут путем нагревания на бане с расплавленным парафином. Температура бани ~ 170°C, температура кипения чистого ацетилацетона – 140°C. Остаток после отгонки растворителя представляет собой ацетилацетонат рутения, загрязненный продуктами осмоления ацетилацетона, следами растворителя и небольшим количеством соединений рутения, не вступивших в реакцию.

Примечание 3. Каждая новая порция выпадающего продукта захватывает несколько большее количество примесей. Процедуру повторяют до тех пор, пока выпадающий продукт будет достаточно чист и не будет происходить выделения черной смолистой массы (до достижения около $\frac{3}{4}$ исходного объема ацетона). Остаток фильтрата отбрасывают, либо подвергают очистке от примесей на хроматографической колонке.

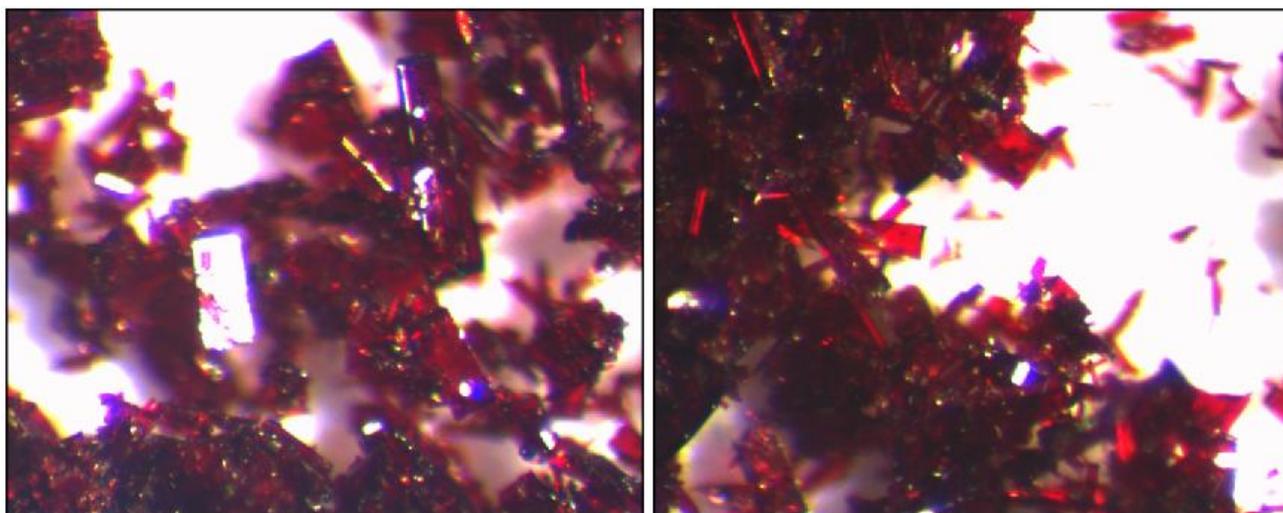
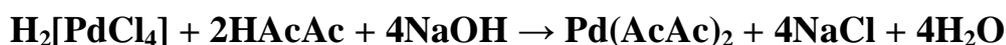


Рис. 18. Кристаллы полученного ацетилацетоната рутения (III).

Свойства полученного продукта. Темно-красное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, но хорошо растворимое в ацетоне, эфире, ацетилацетоне, гексане, дихлорметане и других органических растворителях. Растворим в то-

луоле (1.7г в 100 мл при 20°C). Температура плавления по различным литературным данным 227-260°C, при 270°C происходит разложение. Для соединения характерен диморфизм: известна моноклинная β-форма и орторомбическая α-форма, соединение оптически активно, известны 2 оптических изомера и рацемат. Комплекс содержит неспаренный электрон и имеет высокоспиновый характер, точечная группа симметрии D₃.

Pd(acac)₂. Ввиду хорошего выхода и высокого качества продукта, для получения Pd(acac)₂ использовалась методика [138]:



1.5г хлорида палладия (II) растворяют в 2.5 мл горячей концентрированной соляной кислоты, охлаждают, разбавляют 17 мл дистиллированной воды и добавляют 1.8 мл ацетилацетона. Раствор перемешивают в течении 30 минут до тех пор пока он не станет прозрачным (примечание 1), после чего по каплям, при постоянном перемешивании, приливают ~16 мл 2М раствора NaOH до достижения pH=7.5. Образовавшийся осадок ацетилацетоната палладия (II) отфильтровывают и тщательно промывают 100 мл дистиллированной воды для удаления хлорид иона (примечание 2). Полученный осадок высушивают при комнатной температуре, для получения хорошо сформированных кристаллов продукт может быть перекристаллизован из смеси CH₂Cl₂-ацетон. Выход – 2.48г (теория ~2.5г) или 99.2%.

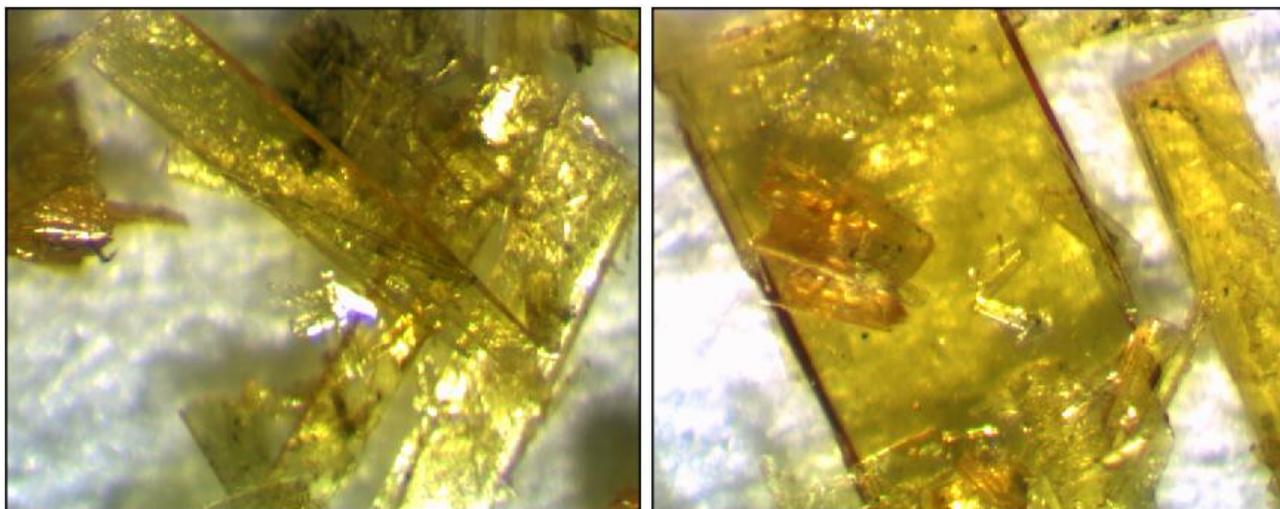


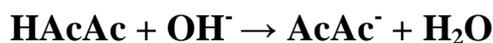
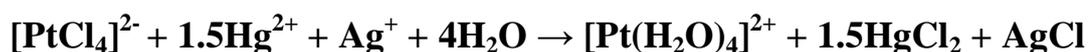
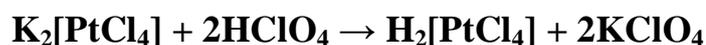
Рис. 19. Кристаллы синтезированного ацетилацетоната палладия (II).

Примечание 1. Раствор окрашен в черный цвет и слегка прозрачен лишь при просвечивании ярким лучом света. Под прозрачностью раствора следует понимать отсутствие пенообразной мути ацетилацетона, висящей около поверхности раствора. Перемешивание раствора следует продолжать до полного растворения фазы ацетилацетона.

Примечание 2. Отсутствие хлорид-иона может быть установлено при помощи раствора AgNO_3 . Полученный фильтрат не бесцветен и окрашен в чайный оттенок, что свидетельствует о присутствии в нем следов Pd. Для регенерации последнего используют щелочной раствор гидразин-гидрата, восстанавливающего остатки Pd до палладиевой черни.

Свойства полученного продукта. Светло желтый порошок. Очень плохо растворим в воде (0.0155% при 18°C), слегка растворим в спирте (0.187%, 18°C), эфире (0.201% при 18°C), растворим в бензоле (1.32% при 18°C), растворим в хлороформе и ацетоне. Кристаллы, полученные быстрой кристаллизацией при охлаждении, представляют собой тонкие мелкие иголки желтого цвета. Разлагается без плавления, температура начала разложения около 150°C , при температурах выше 180°C происходит обугливание. Не летуч при комнатной температуре, однако может быть возогнан в вакууме. Симметрия комплекса D_2H , незаряжен, все спины скомпенсированы, структура – плоский квадрат.

Pt(acac)₂. Синтез ацетилацетоната платины (II) проводили по методике, приведенной в работе [143], состоящий в реакции растворов перхлората платины, не содержащих хлорид-ионов, и щелочного раствора ацетилацетона.



1. Приготовление раствора перхлората платины. К 200 мл 1М HClO_4 добавляют 2.96г тетрахлоороплатоата калия и перемешивают до полного исчезновения красного окрашивания осадка (30 мин) и образования плохо растворимого белого

осадка KClO_4 . Выпавший осадок отделяют фильтрованием, получая яркий розовато-красный фильтрат, соответствующий иону $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. К фильтрату, при интенсивном перемешивании, по каплям, вносят раствор 4.63г оксида ртути (II) в 57 мл 1М HClO_4 (1-2 капли в секунду), а затем приливают раствор 0.825г оксида серебра (II) в 14.5 мл 1.5М HClO_4 . Введение растворов перхлоратов ртути и серебра приводит к быстрой смене окраски на оранжево-желтую, характерную для гидратированного катиона $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Реакционную смесь перемешивают в течение 8-10 часов, выпавший осадок хлорида серебра отделяют фильтрованием, а объем раствора доводят до 300 мл при помощи 1М HClO_4 . При хранении в темном, прохладном месте раствор устойчив и сохраняет свои свойства не менее года.

2. Получение ацетилацетоната Pt (II). 7.5г ацетилацетона растворяют в 33 мл 2.5 М раствора NaOH , после чего приливают по каплям к 285 мл раствора платины, полученного на предыдущем шаге. При добавлении каждой капли раствора образуется темно-серый осадок, который быстро превращается в слабо-желтый при перемешивании. После добавления раствора ацетилацетона из пипетки медленно (по каплям) прибавляют 10 М раствор NaOH до достижения $\text{pH}=4.5$. Количество серого осадка, образуемого при добавлении каждой капли, постепенно увеличивается, но значительно снижается, когда добавлено около 33 мл раствора (Примечание 1). Перемешивание продолжают 20 часов, кремово - желтый осадок отфильтровывают, промывают несколько раз водой и высушивают в эксикаторе над P_2O_5 . Неочищенный продукт растворяют в хлористом метиле, нерастворенный остаток отфильтровывают и отбрасывают (Примечание 2). Полученный прозрачный фильтрат желтого цвета упаривают досуха для получения светло-желтого порошка $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$. Выход 1.4г, что соответствует 50% теории по исходному K_2PtCl_4 (Примечание 3). Рекристаллизация из бензола дает красивые кристаллики в виде палочек, содержащие молекулы растворителя, удаляющегося при стоянии на воздухе.

Примечание 1. Методика синтеза предполагает использование значительного избытка реагентов, соединения Hg взяты, примерно, в 2-х кратном избытке по сравнению с теорией, ацетилацетон берется в 10-кратном избытке. В описан-

ных условиях возможно образование продуктов присоединения ртути к ацетилацетону [145], часть которых осаждается с целевым продуктом в условиях указанного в прописи рН. Часть побочных продуктов, например, 3,3-Бис(хлорртуть)-2,4-пентадион (I), растворима в органических растворителях и, вероятно, частично захватывается целевым продуктом, что приводит к необходимости дальнейшей очистки хроматографическим методом.

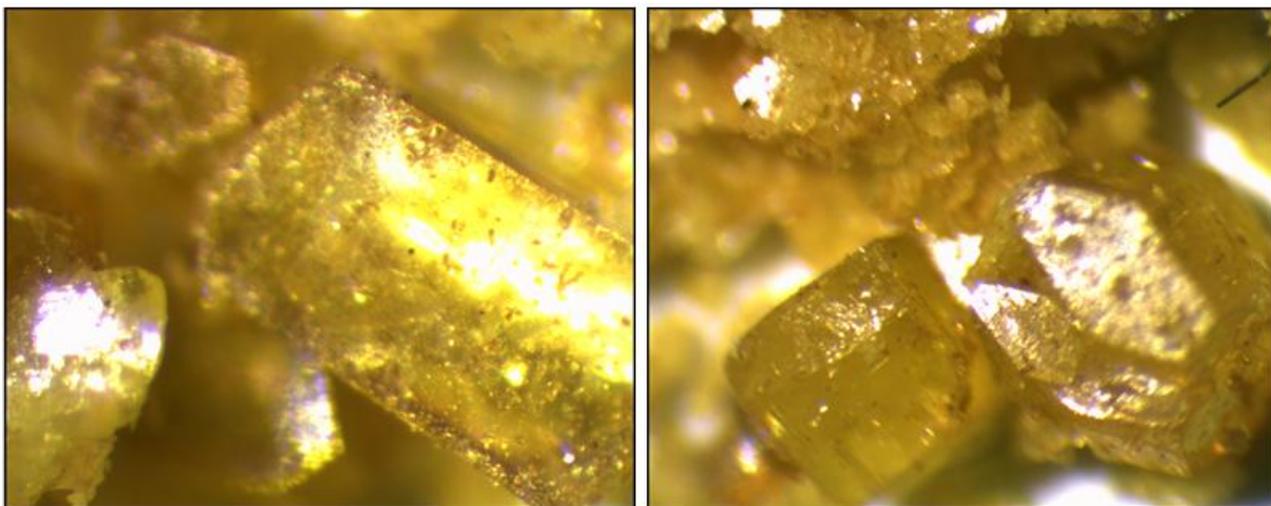


Рис. 20. Кристаллы синтезированного ацетилацетоната платины (II).

Примечание 2. Продукт очень легко растворим в хлористом метиле, чистый раствор имеет желто-оранжевое окрашивание. Нерастворимые продукты находятся в виде высокодисперсной взвеси и могут быть отделены фильтрованием лишь частично, для удаления остатков взвешенных загрязнителей раствор отстаивают до образования осадка, после чего сливают в чистую емкость. Указанный процесс отделения примесей повторяют до тех пор, пока раствор не просветлеет и не станет прозрачным.

Примечание 3. Конечный рН находится в кислой области, что подразумевает отсутствие депротонирования лиганда и является вероятной причиной малого выхода, в тоже время повышение рН приводит к осаждению соединений ртути (согласно некоторым данным их осаждение происходит при рН=7). Подщелачивание отработанного маточного раствора до рН > 4.5 (к примеру, до рН=9) приводит к появлению дополнительного осадка, который однако не содержит получаемого соединения, что доказывается нерастворимостью осадка в хлористом мети-

лене и отсутствием характерного окрашивания раствора. Регенерация платины, не вошедшей в реакцию, затруднительна и может быть достигнута только после восстановления маточного раствора до свободных металлов с последующим разделением их смеси.

Свойства полученного продукта. Лимонно-желтые кристаллы. Очень хорошо растворим в CH_2Cl_2 , немного растворим в ацетоне и CCl_4 , бензоле, с последними двумя образует сольваты (листочки – CCl_4 , столбики – бензол), не растворим в воде. Разлагается кислотами, под действием щелочного раствора гидразин гидрата выделяет палладиевую чернь. Не летуч при комнатной температуре, однако, может быть возогнан в вакууме. Симметрия комплекса D_4h , не заряжен, все спины скомпенсированы, структура – плоский квадрат. EDX анализ дополнительно очищенного перекристаллизацией образца показал следующий состав (найденно/вычислено): Pt – 51.1/49.6 ; C – 30.6/ 18.3; O – 18.2/16.3, ртуть не обнаружена.

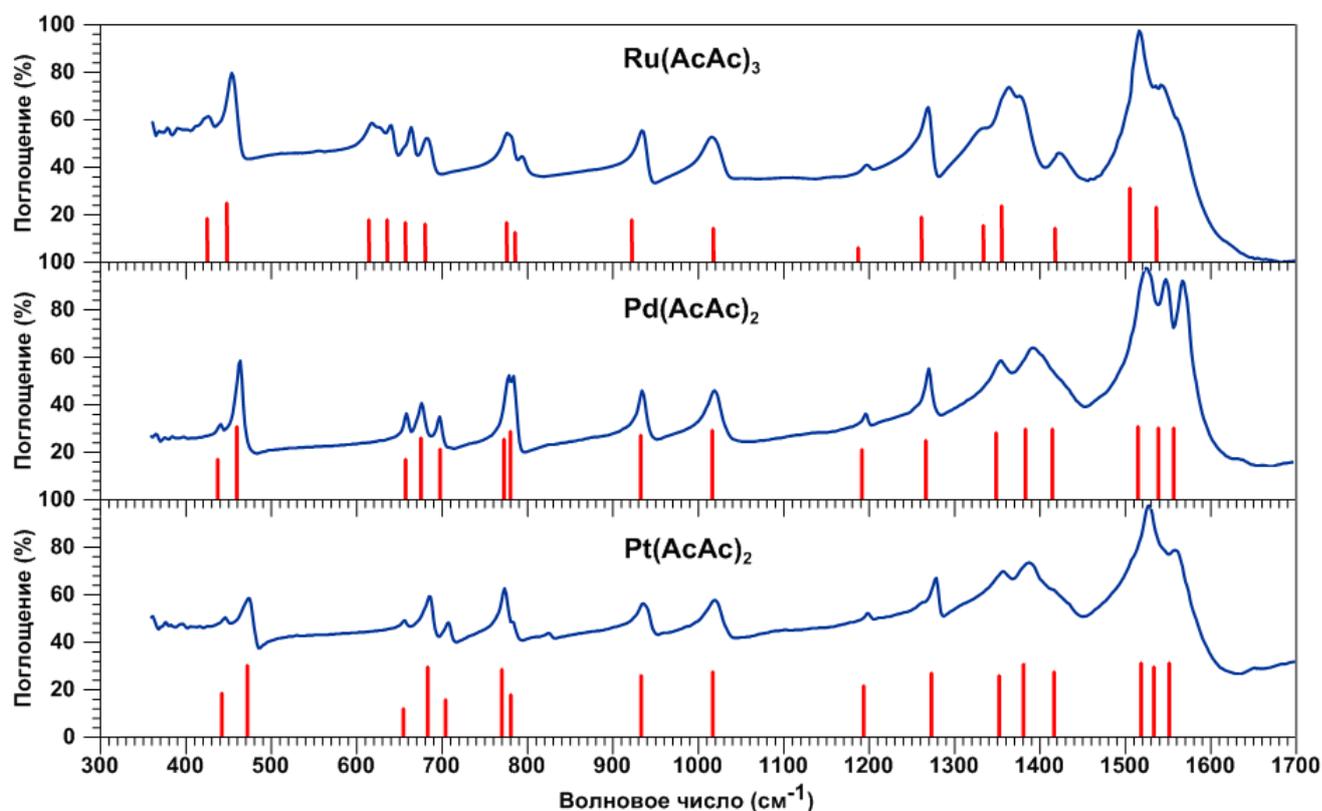


Рис. 21. Инфракрасные спектры полученных ацетилацетонатов Ru(III), Pd(II) и Pt(II). Красными столбиками отмечены характерные частоты колебаний по данным [153] ($\text{Ru}(\text{AcAc})_3$) и [154] ($\text{Pd}(\text{AcAc})_2$, $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$).

2.1.2. Получение твердого раствора $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ методом соосаждения.

Для получения смешанного оксида $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, используемого в качестве носителя применялся метод соосаждения. Для получения 100г носителя, в 300 мл дистиллированной воды растворяют: 191.3г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 29.4г $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 26.2г $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для осаждения смеси гидроксидов к раствору быстро приливают 150 мл 25% раствора NH_3 . Полученный осадок трижды промывают декантацией с 1000 мл воды, после чего отфильтровывают на воронке Бюхнера и высушивают в сушильном шкафу (~8ч при 150°C). Для образования твердого раствора прекурсор тщательно растирают в фарфоровой ступке и прокалывают 2ч при температуре 500°C .

2.1.3. Получение нанесенных катализаторов (Pt,Pd,Ru)/ $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$.

Тщательно высушенную и взвешенную навеску из 5г носителя дегазируют, помещая в вакуум-эксикатор на 2ч, после чего вносят в раствор, содержащий необходимое количество $\text{Ru}(\text{acac})_3$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ или $\text{Pt}(\text{acac})_2$ в 20 мл хлористого метилена. Полученную смесь упаривают в токе теплого воздуха при постоянном перемешивании до удаления легколетучего хлористого метилена и получения воздушно-сухого порошка носителя с нанесенным прекурсором. Полученный материал подвергают окислительному термолизу путем нагревания в муфельной печи при свободном доступе воздуха, используя следующую схему нагревания: 100 мин до 200°C , 2ч выдержка, 50 мин до 300°C с последующей 2-х часовой выдержкой. Полученный образец помещают в фарфоровую лодочку, переносят в трубчатую печь и нагревают в токе азото-водородной смеси (1:3) при температуре 500°C в течении 4 часов (Ru, Pd) или 2ч при 400°C (Pt). Расход газовой смеси составлял около $4 \text{ см}^3/\text{сек}$, нагрев до указанной температуры занимал 1 час. Восстановленный образец имеет черную окраску, сменяющуюся на характерную красную, при контакте с воздухом (окисление Pr).

2.2. Физико-химические методы исследования.

2.2.1. Описание общих методов исследования.

Исследования физико-химических и каталитических свойств полученных катализаторов проводилось с использованием современных методов и приборов, краткая характеристика которых представлена ниже.

Дифференциально-термические исследования. Данные термических исследований, представленных в настоящей работе, были получены на термическом анализаторе STD Q600 (TA Instruments) в ОАО “Композит”. Для проведения исследований навеску порошкового образца засыпали в корундовый тигель, помещали в анализатор и нагревали по заданной программе в токе воздуха 100 мл/мин. Скорость нагрева (в зависимости от исследуемого процесса) составляла от 2 до 10°C в минуту. Точность определения массы составляла 0,1 мкг, температуры - 0,001°C. В качестве образца сравнения использовали оксид алюминия.

Спектрофотометрия. Спектры поглощения растворов в оптической области спектра исследовались с помощью спектрофотометра СФ-2000 (ОКБ спектр, Россия) на кафедре ТНВ РХТУ им. Менделеева. Образцы исследуемых комплексных соединений растворяли в хлористом метиле, разводили для получения ряда растворов различной концентрации, помещали в кварцевые кюветы и проводили последовательное измерение оптического спектра поглощения всего ряда разведений. Полученные спектры не содержали поглощения растворителя, который вычитался из опытных данных перед их программной обработкой (темновой уровень).

Рентгенофлуоресцентный анализ (EDX). Изучение химического элементного состава образцов осуществляли методом рентгенофлуоресцентного микроанализа (РФЛА) с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», Великобритания), установленного на расстровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония). Анализ проводили в ЦКП РХТУ им. Менделеева. Количественную оптимизацию проводили по титану. Накопления спектров проводилось в диапазоне 0-20 кэВ. Чувст-

вительность метода по компоненту составляет 0,1 мас.%. Относительная погрешность не превышает 10 %.

Низкотемпературная адсорбция азота при 77 К. Текстульные характеристики синтезированных образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемметрической установке Nova 1200e («Quantachrome Instruments», США) на кафедре ТНВ РХТУ им. Менделеева. Удельную площадь поверхности образцов оценивали методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ), объем микропор – t-методом по адсорбционной ветви изотермы, средний диаметр мезопор –методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы. Общий удельный объем пор определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,99. Перед измерением изотерм адсорбции проводили дегазацию образцов при 200 °С и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 4 ч. Исследованные навески образцов составляли 1г.

Инфракрасная спектроскопия (ИК). Для идентификации полученных ацетилацетонатов Pt,Pd,Ru использовали метод инфракрасной спектроскопии. ИК спектры образцов были сняты на спектрометре Nicolet 380 («Thermo Scientific», США) в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$ с шагом сканирования 1 см^{-1} . Для получения спектров использовали прессованные таблетки, состоящие из смеси 95% KBr и 5% соответствующего комплекса. Снятие спектров осуществлялось в режиме пропускания, полученные спектры сравнивались с данными литературных источников.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Для проведения исследований использовался просвечивающий электронный микроскоп Carl Zeiss LEO 912 AB (Германия), установленный на химическом факультете МГУ. Микроскоп снабжен интегрированным энергетическим фильтром OMEGA (Zeiss), а также цифровой камерой SIS / Olympus Cantega 2K, находящимися под управлением комплекса программ EsiVision. Ускоряющее напряжение микроскопа: 100 кВ, область освещения: 1-75 мкм, апертура освещения: 0.02-5 миллирадиан, разрешение изображения: 0.2-0.34 нм, увеличение: от 80х до 500 000х. Для пробо-

подготовки применяли ультразвуковое диспергирование исследуемых материалов в среде этанола, с последующим нанесением образца на трехмиллиметровые медные сетки, покрытые органической пленкой.

Метод дифракции быстрых электронов (ДЭ, ED). Для получения картин дифракции электронов использовался дифракционный режим ПЭМ с областью съемки 200x200 нм. Фотографии дифракционных картин подвергались анализу в целях установления межплоскостных дистанций материала и получения интенсивностей пиков дифракционной картины. Для центровки дифракционной картины и автоматического расчета этих параметров использовалась специально написанная компьютерная программа, разработанная автором работы. Уравнения для определения структурных параметров и другие детали расчетов описаны в разделе с результатами соответствующих исследований (см. 3.1.1).

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (EELS, СХПЭЭ). Для снятия СХПЭЭ спектров использовался энергетический фильтр омега типа, совмещенный с просвечивающим электронным микроскопом Carl Zeiss LEO 912 AB (Германия), размещенный на химическом факультете МГУ. Во избежание смещения опытного спектра образца со спектром материала сетки-держателя образца применяли особый вид сеток с сотоподобной структурой, снимая целевой спектр с областей, не прикрытых материалом сетки. Регистрацию спектра производили в параллельном режиме, характерном для работы Omega фильтров, с 5-кратным повторением экспозиции и усреднением полученного результата. Разрешение по энергии неупругого рассеяния составляло 1.5 эВ, диапазон регистрации спектра потерь составлял 0-1000 эВ. При решении вопроса о валентном составе исследуемых элементов использовался анализ ближней тонкой структуры СХПЭЭ спектров (ELNES), описание которого представлено в разделе, с результатами соответствующих исследований (см. 3.1.4).

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM, ВРЭМ). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения производились на просвечивающем электронном микроскопе Titan 80-300 (FEI, США) в НИЦ “Курчатовский институт”. Диапазон

рабочих ускоряющих напряжений микроскопа 80-300 тыс. вольт, разрешение при 300 кВ в режимах TEM и STEM составляет 0.14 нм.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS). Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры регистрировали на спектрометре PHI Quantera SXM (Physical Electronics, Inc), установленного в ГНЦ ВГУП “Центр Келдыша”. Для исследований использовалось монохроматизованное AlK_{α} излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ). Энергии связи были калиброваны по стандартной методике с использованием двух линий $Au4f_{7/2}$ и $Cu2p_{3/2}$ с энергиями связи в 84.0 и 932.7 эВ, соответственно. Количественный состав поверхности и зарядовые состояния элементов определяли при помощи спектров высокого разрешения, снятых на пятне 100 мкм, энергия пропускания анализатора составляла 26 эВ, шаг съемки – 0.1 эВ. Для проведения исследований порошки образцов наносили на углеродный скотч, обдували сжатым воздухом и помещали в вакуум 10^{-6} Па. Для предотвращения зарядки образца использовался нейтрализатор заряда, время накопления составляло 15 минут. При проведении анализа образцы не подвергались предварительному аргоновому травлению во избежание изменения химического состояния платинового металла. Для аппроксимации экспериментальных спектров использовалась программа CasaXPS (версия 2.3.16).

2.2.2. Методы исследования с помощью синхротронного излучения.

Для исследования химического состояния нанесенных благородных металлов и компонентов носителя, а также определения параметров их локального окружения использовали методы тонкой структуры рентгеновской абсорбционной спектроскопии XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure). Исследовались как ближняя (XANES), так и дальняя (EXAFS) тонкая структура рентгеновского поглощения.

XANES спектры (X-Ray Absorption Near Edge Structure - тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей в околоробовой области) К-краев поглощения Ru и Pd, а также L₃-края Pt были получены на станции "Структурного материаловедения" (СТМ) Курчатовского синхротронного центра [155].

Ввиду большой оптической плотности носителя на основе диоксида церия и относительно небольшой концентрации нанесенного компонента, использовали съемку во флуоресцентном режиме. В качестве флуоресцентного детектора использовался кремниевый фотодиод с лавинным усилением. Энергия электронного пучка, накопительного кольца, составляла 2.5 ГэВ при токе в 80-100 мА. Для получения монохроматических рентгеновских лучей использовался двухкристальный монохроматор на основе монокристаллов кремния с гранью Si(220).

Порошковые образцы катализаторов прессовались в таблетки, либо помещались между тонкими каптоновыми пленками. Обработка экспериментальных спектров осуществлялась путем стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка К (или L_3) края и выделения атомного поглощения μ_0 [156,157], после чего проводилось Фурье-преобразование полученных EXAFS (χ) –спектров (Extended X-Ray Absorption Fine Structure - протяженная тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей) в интервале величин волнового вектора фотоэлектронов k от 3.0 \AA^{-1} до 13.0 \AA^{-1} с весовой функцией k^3 . Пороговая энергия ионизации E_0 выбиралась по значению максимума первой производной К (L_3) края и, в дальнейшем, варьировалась при подгонке. Все рисунки с экспериментальными EXAFS спектрами приводятся без коррекции на фазовый сдвиг, что дает смещение характерных дистанций на 0.2 - 0.5 \AA левее их истинного значения, в то же время числа в тексте и таблицах приведены с учетом фазового сдвига.

В целях установления характерных структурных параметров, полученные спектры моделировались при помощи пакета IFEFFIT [158] с использованием модельных данных, взятых из базы данных ICSD. Фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектрона, использованные в уточнении параметров локальной структуры, были рассчитаны с помощью программы FEFF [159]. Интервал волновых чисел электрона k в процедуре уточнения модели составлял 2.0-12.0 \AA^{-1} . Для моделирования координационных чисел у атомов благородных металлов в составе нанесенных катализаторов использовались значения факторов обратного рассеяния, установленные на основе эталонных образцов изучаемых металлов и их оксидов.

Перед моделированием экспериментальных EXAFS спектров производили **вейвлет-преобразование** данных для предварительного описания характера присутствующих вкладов [160,161,162]. Следует отметить, что вейвлет-преобразование следует рассматривать только как качественную оценку, позволяющую наиболее удачным образом выбрать подходящее модельное приближение. Еще одним ограничением в нашем случае является значительная зашумленность данных в области $>10 \text{ \AA}^{-1}$, но, в то же время, эта область содержит максимумы амплитуд рассеяния для тяжелых атомных сфер. Поэтому было выбрано компромиссное значение для верхней границы окна преобразования, равное 12 \AA^{-1} . Область $10\text{-}12 \text{ \AA}^{-1}$ содержит как полезный сигнал, так и шум, так что ее интерпретация требует большой осторожности.

2.2.3. Методики каталитических испытаний.

Каталитическую активность полученных образцов в реакциях окисления CO, CH₄ и реакции CO + NO исследовали проточным методом в U-образном кварцевом реакторе при атмосферном давлении. Температуру фиксировали при помощи хромель-алюмелевой термопары (К-типа), помещенной в центре каталитического слоя. Измерение концентраций газов на выходе из реактора проводили на газовом хроматографе Chrom-5. Разделительная колонка хроматографа, заполненная сорбентом молекулярные сита 13X, имела длину 5 м и внутренний диаметр 4 мм. Регенерация колонки при температуре 150°C проводилась в течении 60 мин. Во всех случаях для исследования использовали 1 см³ порошкового катализатора смешанного с кусочками кварцевого стекла во избежание уноса мелких частиц в систему хроматографа. Обработка хроматографических пиков проводилась с помощью программы «Экохром».

Реакция окисления CO. Измерения каталитической активности в реакции окисления CO проводили на модельной газовой смеси состава (об.%): CO - 3,6 ; O₂ - 8,0; N₂ - 88,4. Измерения проводились при объемных расходах газовой смеси в 3600 и 60000 ч⁻¹.

Реакция окисления CH_4 . Измерения каталитической активности в реакции окисления метана проводили на модельной газовой смеси состава (об.%): CH_4 – 1.8%, CO – 1.8%, O_2 – 8%, остальное – азот. Измерения проводились при объемном расходе 3600 ч^{-1} .

Реакция конверсии $\text{CO} + \text{NO}$. Измерения активности проводили на смеси состава (об.%): CO – 0.2%, NO – 0.2%, остальное – азот. Объемный расход смеси составлял 60000 ч^{-1} . Анализ состава смеси производился при помощи газового анализатора “Каскад” с электрохимическим детектором NO .

Процесс окисления сажи. Для измерения каталитической активности в процессе окисления сажи использовали термогравиметрический метод. Образец порошкового катализатора смешивался с 10% по массе сажи (с величиной $S_{\text{уд}} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$) и перетирался в ступке до достижения однородности. Каталитическая активность определялась по потере массы образца при нагревании, а также в изотермических условиях при 400°C . Испытания проводились в корундовом тигле в воздушной среде при скорости подачи воздуха в 100 мл/мин .

3. Результаты и их обсуждение.

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

Хорошо известно, что низкая термическая стабильность диоксида церия приводит к необходимости введения стабилизирующей добавки – ионов Zr (см. 1.1.5), в то время как для повышения кислородной накопительной способности (OSC) требуется введение добавок других РЗМ (см. 1.1.6). Установлено, что имеется прямая связь между OSC и каталитическим действием допированных систем в реакции окисления CO [48], что обуславливает необходимость получения допированных систем с большим числом структурных дефектов (ионов Ce^{3+} и кислородных вакансий).

В то же время, неоднородность поверхности исследуемого допированного материала $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, вызванная большим числом дефектов, играет существенную роль в формировании структур взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах на его основе (см. 1.2.1-1.2.4). Таким образом, определение химического состояния компонентов носителя, определяющего его OSC, а также определение структуры и текстуры его поверхности играют важную роль в объяснении процессов, исследуемых в данной работе.

Материал данного раздела разделен на параграфы, отвечающие различным методом исследования состояния поверхности и глубинного слоя материала.

3.1.1. Дифракция рентгеновских лучей и дифракция электронов.

Для определения строения кристаллической решетки и характерного размера частиц полученного носителя $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ использовались дифракционные методы с использованием потока электронов и рентгеновских лучей. Тип решетки исследуемого материала определялся по качественной структуре расположения дифракционных колец, а установленный тип решетки использовался при отнесении обнаруженных дифракционных максимумов к конкретным граням поверхности материала. Для установления общего строения поверхностного слоя оценивали соотношение интенсивностей обнаруженных максимумов, а найденные межплоскостные дистанции соответствующих граней использовались для вычисления

величины постоянной кристаллической решетки. Полученные дифракционные картины представлены на [рис. 22](#).

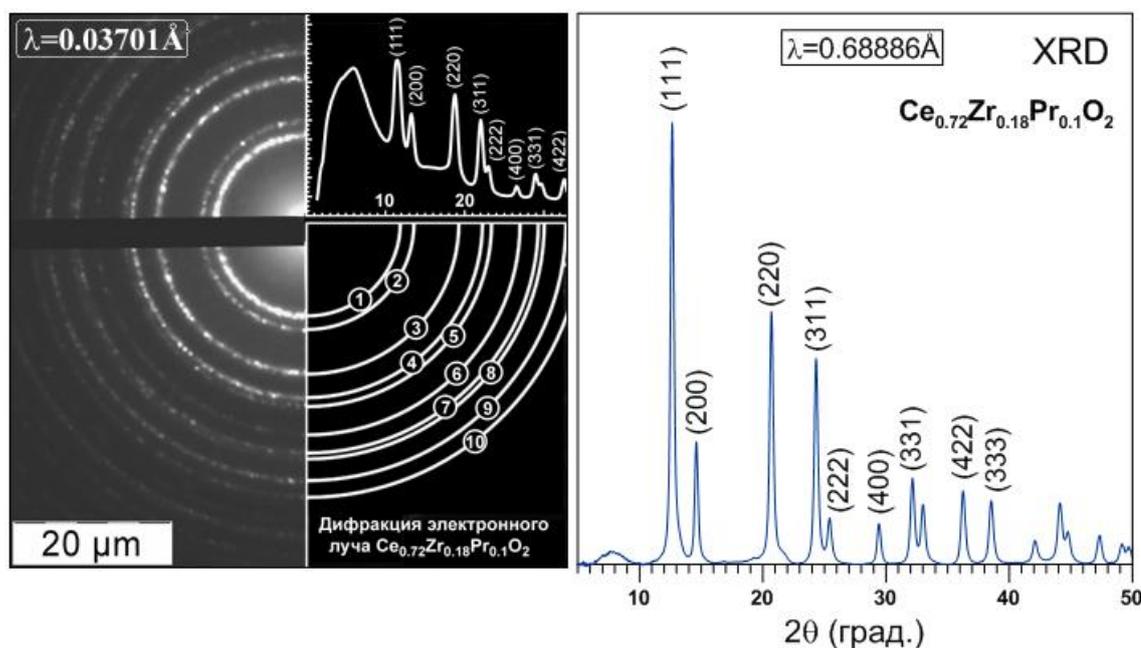


Рис. 22. Электронная дифрактограмма системы $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ (слева) и рентгеновская дифрактограмма той же системы (справа).

Кольца дифракции электронов и максимумы кривой РФА соответствуют хорошо сформированной гранецентрированной кубической (флюоритовой) структуре. Отсутствие рефлексов характерных для ZrO_2 и PrO_2 подтверждает вхождение последних в состав ГЦК решетки диоксида церия с образованием твердого раствора замещения. Положение дифракционных максимумов близко к справочным для чистой CeO_2 (JCPDS card No. 81-0792). Наблюдается, однако, небольшое увеличение характерных межплоскостных дистанций, связанное с вхождением в состав ионов добавок. Экспериментальные значения и соответствующие данные JCPDS представлены в [табл. 5](#).

Распределение интенсивностей дифракционных максимумов указывает на то, что поверхность носителя сформирована, в основном, (111), (220), (311) и (200) кристаллографическими плоскостями. Вычисление параметра решетки по формуле $a = d_{111} \cdot (3^{0.5})$ дает значения $5.423 \pm 0.0075 \text{ \AA}$ (по дифракции электронов) и $5.418 \text{ \AA} \pm 0.0085 \text{ \AA}$ (по данным РФА). Несмотря на наличие значительных количеств ионов-добавок, имеющих меньшие ионные радиусы (Zr^{4+} - 86 pm, Pr^{4+} - 0.99

pm), постоянная решетки оказывается несколько большей, чем постоянная для чистого диоксида церия (5.411 Å).

Таблица 5. Дифракционные линии смешанного оксида $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$.

№	hkl	Дифракция электронов*			Дифракция рентген фотонов**			JCPDS 81-0792	
		R(μm)	I(отн. ед.)	D(Å)	2θ(град.)	I(отн. ед.)	D(Å)	I(отн.ед)	D(Å)
1	(111)	11.42	1.000	3.131	12.64	1.000	3.128	1.000	3.124
2	(200)	13.13	0.532	2.723	14.59	0.274	2.710	0.287	2.706
3	(220)	18.73	0.477	1.909	20.69	0.536	1.917	0.567	1.913
4	(311)	21.93	0.354	1.631	24.32	0.429	1.634	0.456	1.631
5	(222)	22.84	0.248	1.565	25.39	0.094	1.566	0.084	1.562
6	(400)	26.50	0.193	1.349	29.45	0.072	1.354	0.083	1.353
7	(331)	28.90	0.190	1.237	32.15	0.158	1.243	0.173	1.241
8	(420)	29.81	0.157	1.199	33.00	0.110	1.212	0.108	1.210
9	(422)	32.55	0.129	1.098	36.23	0.128	1.107	0.148	1.104
10	(333)	34.38	0.083	1.040	38.50	0.105	1.044	0.086	1.044

*- Длина волны Де-Бройля $\lambda=0.03701\text{Å}$, точность измерения $R \pm 0.01 \mu\text{m}$.
 **- Длина волны рентгеновских фотонов $\lambda=0.68886\text{Å}$, точность $2\theta \pm 0.02^\circ$, $D \pm 0.005\text{Å}$.
 R – Радиус дифракционного кольца, I – интенсивность, D – межплоскостная дистанция.

Наблюдаемое увеличение параметра решетки может быть объяснено повышенным содержанием структурных дефектов, содержащих ионов Pr^{3+} и Ce^{3+} , обладающих большими ионными радиусами (115 и 113 пм), а также эффектом релаксации поверхностного слоя, хорошо наблюдаемым для частиц CeO_2 размером менее 20 нм [163].

Ширина дифракционных максимумов на половине высоты (FWHM) для наиболее яркого рефлекса граней (111) была использована для оценки размеров кристаллитов по величине области когерентного рассеивания (ОКР). Для расчетов использовали классическую формулу Шерера для дифракции рентгеновских лучей (уравнение 1) и модифицированную формулу Шерера для дифракции электронов (уравнение 2) [164,165].

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (1) \quad L = \frac{K d_{hkl} D_{hkl}}{2\beta} \quad (2)$$

В представленных формулах K-фактор формы; β -значение ширины на половине высоты (FWHM) для дифракционного максимума грани (hkl), θ_{hkl} – угол Брэгга грани (hkl), d_{hkl} и D_{hkl} – межплоскостное расстояние и диаметр дифракционного кольца грани (hkl). При оценке величины ОКР по формуле 2 из величины

β необходимо вычесть величину инструментального уширения дифракционного максимума, определяемого при калибровке на эталонном образце золотой пленки, содержащей кристаллиты более 300 нм.

Расчет величины β в формуле (2) по опытной картине дифракции электронов (рис. 22), данным для грани (111) из табл. 5, с учетом инструментального уширения 0.49 мкм дает значение $\beta=0.405$ мкм; принятие стандартной величины фактора формы $K=0.89$ приводит к размеру области когерентного рассеяния (размеру кристаллитов) в 7.97 нм. Применение формулы (1) к рентгеновским данным (рис. 22) по рефлексу грани (111) ($K=0.9$, $\lambda=0.68886\text{\AA}$, $\theta=6.32^\circ$, $\beta=0.00851$ рад) приводит к оценочному размеру ОКР (кристаллитов) 7.32 нм, что согласуется с данными дифракции электронов.

3.1.2. Низкотемпературная адсорбция азота.

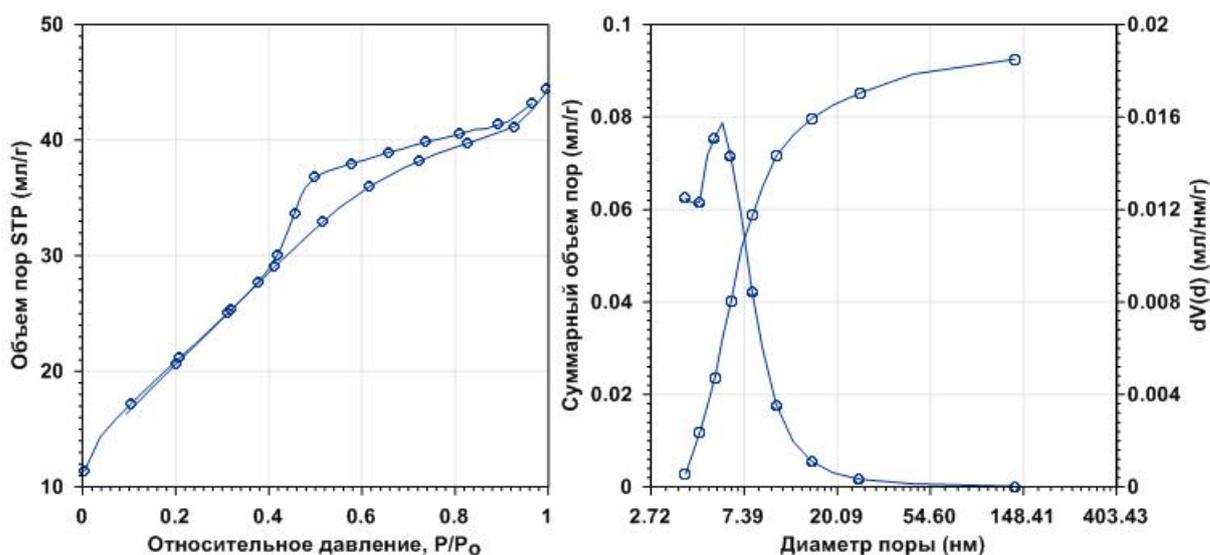


Рис. 23. Изотермы адсорбции и десорбции (слева), распределение пор по размерам в модели ВЖН (справа).

Одними из важнейших характеристик каталитической системы являются ее удельная поверхность и пористость, определяющие площадь контакта с потоком реагентов и особенности их адсорбции. В целях определения указанных свойств, образцы носителя и нанесенного катализатора подвергались исследованию методом низкотемпературной адсорбции азота.

Полученные изотермы и распределение пор по размерам в модели ВЈН представлены на **рис. 23**. По данным изотерм, образцы носителя $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ представляют собой мезопористое тело с незначительным числом микропор. Изотерма адсорбции имеет петлю гистерезиса, формально отвечающую агломератам из округлых частиц. Измерение удельной поверхности по методу БЭТ дало следующие значения: $78.5 \text{ м}^2/\text{г}$ для системы с 2% Pt, и $82.5 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца чистого носителя. Нанесение 2% металла привело к снижению удельной поверхности на $\sim 4 \text{ м}^2/\text{г}$, что характерно для нанесенных каталитических систем и соответствует заполнению части имеющихся пор.

3.1.3. Просвечивающая электронная микроскопия.

Для определения фактических размеров частиц носителя и их распределения по размерам использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Электронные фотографии показывают высокую дисперсность частиц носителя катализатора с ограниченным распределением частиц по размерам.

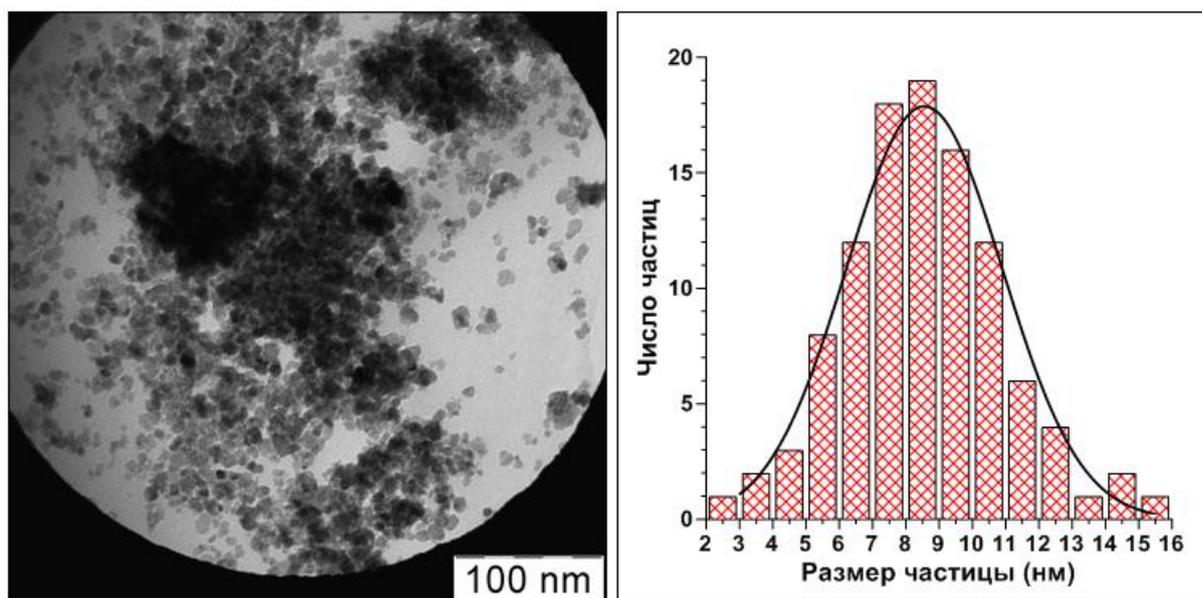


Рис. 24. Наночастицы смешанного оксида $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ (слева) и распределение частиц носителя по размерам (справа).

Размеры измеренных частиц катализатора составляют от 3 до 16 нм, средний размер составил 8.5 нм. Распределение частиц по размерам показано на **рис. 24**.

3.1.4. EELS спектроскопия.

Метод спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS, СХПЭЭ) позволяет отследить валентное состояние редкоземельных компонентов твердого раствора, входящих в состав носителя. На рис. 25 приведен ELNES спектр $M_{4,5}$ края поглощения атомов Се, входящих в состав исследуемой каталитической системы. Высокие пики вблизи порога ионизации соответствующего атома (“белые линии”) отвечают переходам электронов из состояний $3d_{5/2}$ ($M_5 - 890$ эВ) и $3d_{3/2}$ ($M_4 - 908$ эВ) на незанятые уровни слоя 4f. Соотношение интенсивностей пиков M_5 и M_4 зависит от заселенности слоя 4f и находится в прямой связи с валентным состоянием атомов Се [166] и Pr [167]. Постоянство валентного состояния ионов Zr при различной окислительно-восстановительной обработке системы позволяет связать усредненное валентное состояние ионов Се с содержанием кислородных вакансий и OSC системы [166].

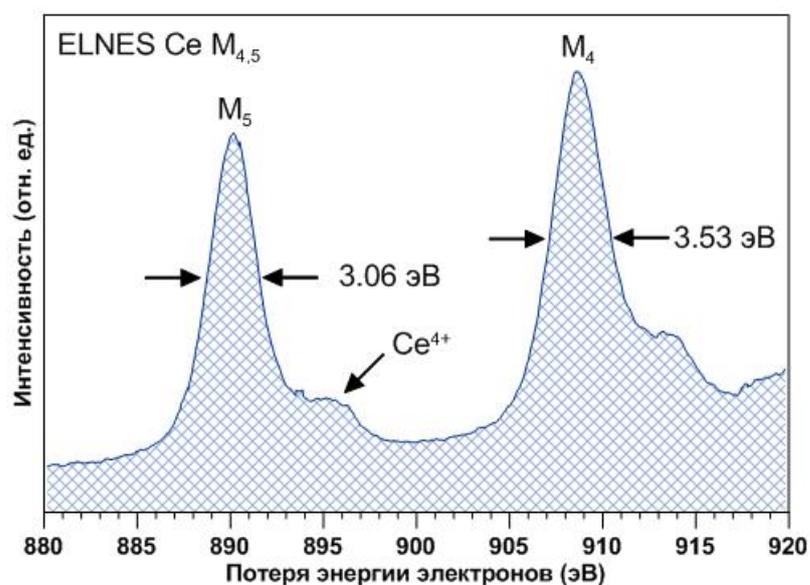


Рис. 25. ELNES спектр $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ в области $M_{4,5}$ края поглощения Се.

Существует несколько различных методов оценки интенсивностей “белых линий” в целях определения заселенности 4f слоя и валентного состояния церия [166,168]. Переход между валентными состояниями Се и Pr сопровождается изменением соотношения высот пиков и их ширины на половине высоты (FWHM), а также проявлением характерных плеч поглощения у их основания [167,169]. Для

проведения количественной оценки соотношения валентных состояний атомов Ce и Pr производилось определение соотношения ширины пиков на половине высоты (FWHM) [166].

ELNES Ce. Опытная кривая в области $M_{4,5}$ Ce (рис. 25) обнаруживает два характерных пика при потерях энергии в 890 (M_5) и 908 эВ (M_4) с 4 эВ сдвигом в область более высоких энергий относительно энергий чистой CeO_2 (886 и 904 эВ соответственно) [170] и спектров, представленных в [166]. Наблюдаемый сдвиг не является характеристической величиной, так как зависит от точности калибровки энергетического фильтра и осложняется наложением эффекта многократного рассеивания электронов. Напротив, интенсивности пиков M_5 и M_4 , равно как и значения FWHM и их соотношение, почти не зависят от указанных эффектов, что позволяет проводить сравнение с данными других авторов.

В целях определения FWHM опытные спектры EELS освобождали от фона, аппроксимируемого степенным законом $A \cdot E^{-R}$ (где E - потеря энергии, A, R - подгоночные коэффициенты) и аппроксимировали пик поглощения кривой Гаусса $C \cdot \text{Exp}(-(E-\mu)^2/2 \cdot \sigma^2)$. Ширину пика на половине максимума определяли по формуле $FWHM = 2.355 \cdot \sigma$. Найденные значения FWHM для $M_{4,5}$ края Ce составляют 3.06 эВ (M_5) и 3.53 эВ (M_4), соотношение интенсивностей составляет $I(M_4/M_5) = 1.148$. Для определения соотношения Ce^{4+} и Ce^{3+} использовались данные ELNES исследования системы CeO_2-ZrO_2 , проведенные в [166]. Сравнение опытных данных с данными для фаз $Ce_2Zr_2O_7$, $Ce_2Zr_2O_{7.5}$, $Ce_2Zr_2O_8$ ($I(M_4/M_5) = 0.95, 1.10, 1.25$ соответственно) позволяет найти усредненную стехиометрию оксидной фазы Ce, входящей в состав исследуемой системы.

Опытное значение $I(M_4/M_5) = 1.148$ формально отвечает формуле $CeO_{1.83}$ и соответствует 65% мол. Ce^{4+} и 35% Ce^{3+} . Подобное содержание Ce^{3+} , вероятно, сильно завышено ввиду сильного повреждения исследуемого материала пучком электронов [169,171], что в дальнейшем было подтверждено данными XANES (см. 3.1.5).

ELNES Pr. Характерные пики $M_{4,5}$ края Pr (рис. 26) лежат примерно на 25 эВ выше соответствующей области для Ce, и имеют схожую тонкую структуру.

Переход между валентными состояниями Pr^{4+} и Pr^{3+} сопровождается изменением соотношения высот пиков M_4 и M_5 , а также появлением плеча на низкоэнергетическом крае пика M_4 [167]. Аналогично церию, соотношение высот пиков и их ширина на половине высоты (FWHM) позволяют определить усредненное валентное состояние ионов Pr в составе исследуемого твердого раствора. Для определения усредненного валентного состояния Pr использовался способ, описанный для Се.

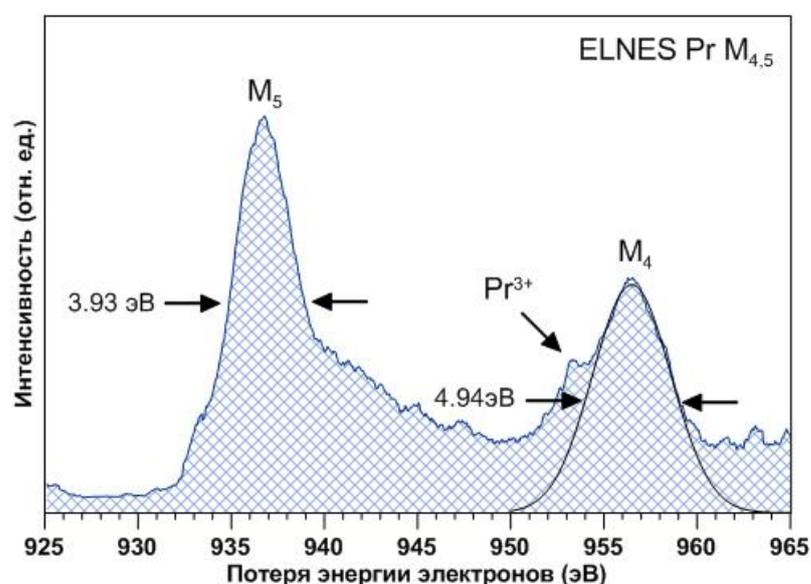


Рис. 26. ELNES спектр $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ в области $M_{4,5}$ края поглощения Pr.

Характерные соотношения ширины пиков на половине высоты $I(M_4/M_5)$ были определены из данных для $\text{Pr}(\text{COOCH}_3)_3$ [167], Pr_6O_{11} из справочника GATAN [170] ($I(M_4/M_5) = 0.823$ и 0.789 , соответственно). Аппроксимация опытных пиков кривыми Гаусса приводит к $I(M_4/M_5) = 0.795$, отвечающего одновременному присутствию Pr^{4+} и Pr^{3+} с преобладанием последнего. Опытное значение $I(M_4/M_5)$, формально отвечает формуле $\text{PrO}_{1.56}$ и соответствует 12.5% мол. Pr^{4+} и 87.5% Pr^{3+} . Наличие значительного количества Pr^{3+} говорит о лабильности степени окисления Pr, претерпевающей изменения в процессе синтеза нанесенных катализаторов, и позволяет предположить существенную роль указанных переходов в формировании каталитических свойств смешанной оксидной системы, применяемой в качестве носителя [167].

ELNES O. Кривая потерь энергии электронов вблизи К края поглощения атома кислорода (рис. 27) содержит 3 характерных пика, аналогичных наблюдаемым в чистой CeO_2 [172] и в системах $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ [173]. Наблюдаемая картина потери энергии электронов отвечает переходам электронов из $1s$ состояния атомов O на вакантные уровни атома церия [172,173,174]. Пики поглощения при ~ 537 и 541 эВ отвечают переходам к двум конечным состояниям, связанным с расщеплением кристаллическим полем лигандов 537 эВ ($5d-e_g$) и 541 эВ ($5d-t_{2g}$), в то время как характерный пик при 534 эВ отвечает переходу в состояние $4f$ и отсутствует на кривых поглощения Ce^{3+} [172, 174].

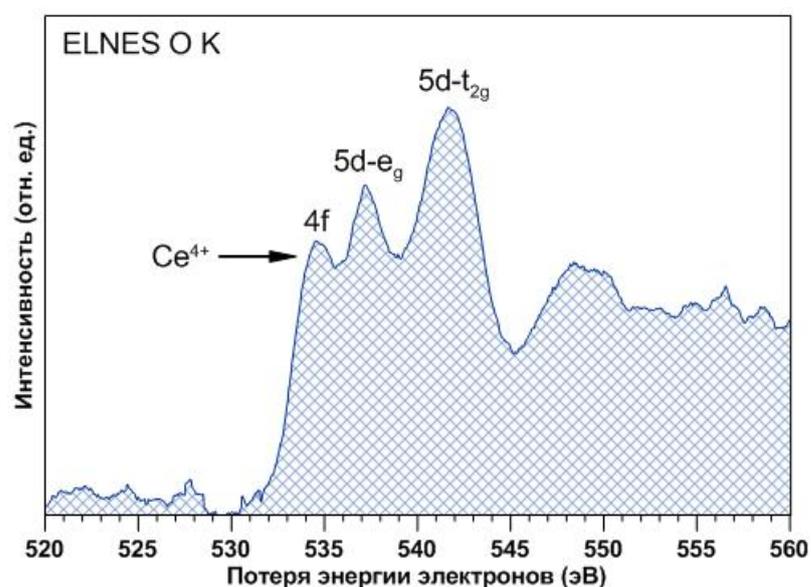


Рис. 27. ELNES спектр $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ в области К края поглощения O.

Величина $4f$ пика позволяет судить о соотношении содержания ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в составе исследуемого материала [174] и указывает на преобладание Ce^{4+} . Следует отметить, что вхождение ионов Zr^{4+} и Pr^{4+} в состав твердого раствора замещения обуславливает аналогию окружения с ионами Ce^{4+} и приводит к невозможности отделения компонент, отвечающих переходам с $1s$ уровня O на вакантные уровни атомов Zr и Pr.

3.1.5. XANES спектроскопия.

Исследования методом околокраевой тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) функционально аналогично EELS исследованию, но слабее

повреждает исследуемый материал, а также имеет более высокое разрешение по энергии, что сказывается на точности и надежности получаемых данных.

XANES Ce. В соответствии с ранними исследованиями, XANES спектр L_3 края Ce может быть описан как взаимодействие Ce-4f и O-2p конфигураций валентных орбиталей, связанных с расщеплением конечного состояния 5f за счет воздействия кристаллического поля лигандов [175]. Пик А (5733.4 эВ) (рис. 28) связан с состоянием Ce^{4+} и отвечает переходам в конечное состояние $2p^4 f^0 5d^1$. Пики B_1 и B_2 (5724.9 и 5726.6 эВ, соответственно) также связаны с Ce^{4+} и отвечают конечному состоянию $2p^4 f^1 5d^1 v$. Здесь символ v обозначает, что в дополнение к электрону, перешедшему из 2p слоя на слой 5d, имеется другой возбужденный электрон, перешедший из валентного слоя (O-2p) на Ce-4f, оставив после перехода дыру лиганда (v) [176].

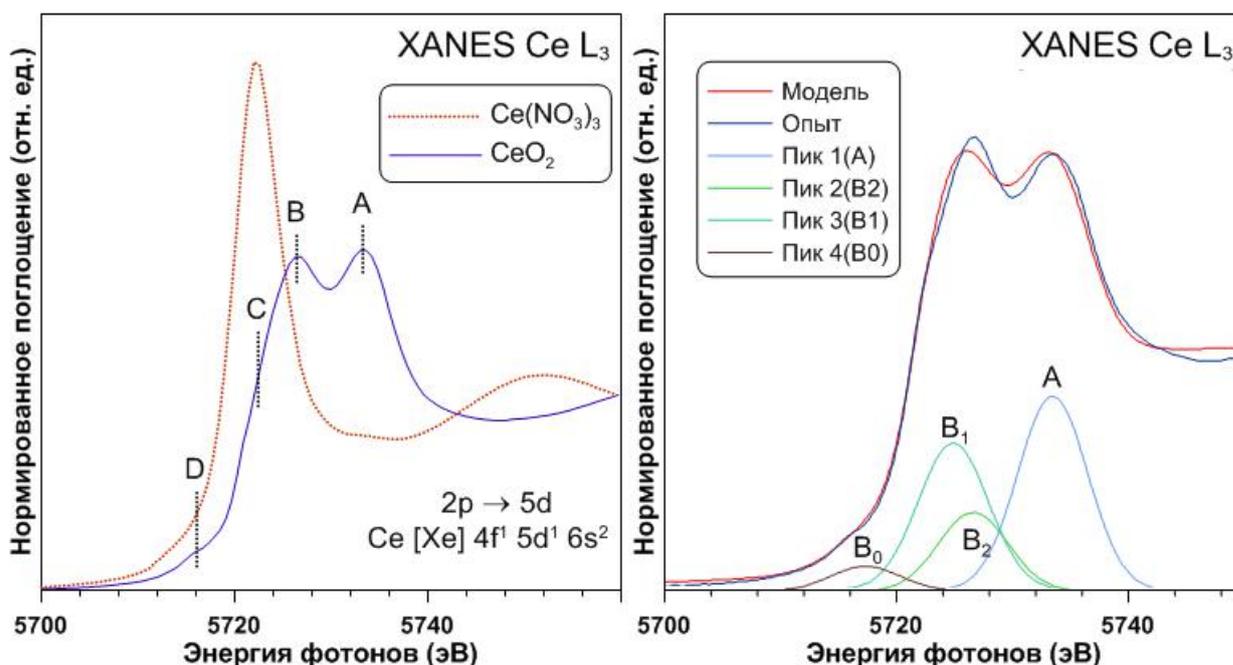


Рис. 28. XANES спектр $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ в области L_3 края поглощения Ce.

В работе [175] показано, что пики B_1 и B_2 являются результатом расщепления конечного состояния за счет воздействия кристаллического поля лигандов. Пик B_0 отвечает состоянию Ce^{3+} и наблюдается в виде интенсивной “белой линии” в спектрах поглощения соединений Ce(III), таких как $Ce(OH)_3$, $Ce(NO_3)_3$, CeF_3 [29]. Для состояния Ce(III) пик B_0 отвечает конечному состоянию $Ce [2p^5 4f^1 5d^{*1}] O 2p^6$, причем 4f состояния сильно локализованы значительно дальше

валентных состояний основной конфигурации Ce(III). Таким образом, пики A, B₁, B₂ связаны с Ce⁴⁺, в то время как B₀ относится к Ce³⁺. Доля Ce (III) может быть вычислена по формуле [176] (где I – площадь под пиком соответствующего компонента):

$$[Ce^{3+}] = \frac{I_{B0}}{I_{B0} + I_{B1} + I_{B2} + I_A}$$

Для установления содержания Ce (III) проводили моделирование опытного спектра при помощи модели, содержащей вклад скачка поглощения (аппроксимирован функцией арктангенса) и вклады 4-х Гауссовых функций, отвечающих пикам A, B₀, B₁, B₂. Перед моделированием опытных данных опытные данные проходили стандартную процедуру обработки с отделением нормированного спектра при помощи программы Athena [158]. В качестве центра функции арктангенса брали позицию точки перегиба кривой главного края поглощения. Ширина Гауссовых функций была фиксирована значением ~3.0 эВ, для соответствия уширению уровней за счет времени жизни дыры слоя 2p [177].

В результате моделирования были получены следующие позиции и площади пиков: A 5733.5 эВ – 5.59, B₂ 5726.6 эВ - 2.27, B₁ 5724.9 эВ – 4.22, B₀ 5717.4 эВ – 0.71. Подстановка значений в формулу выше, приводит к оценке содержания Ce (III) в 5.6%, что отвечает приближенной формуле CeO_{1.972}. Содержание Ce(III), определенное методом XANES, значительно меньше такового, определенного по ELNES, и является более точным, нежели значение, определенное по ELNES (см. 3.1.4), что связано с меньшим повреждением образца под действием облучения [176]. Заметное содержание ионов Ce (III) говорит о наличии заметного количества частично восстановленной нестехиометрической фазы и значительном содержании структурных дефектов в решетке исследованного образца Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂.

XANES Pr. Спектр рентгеновского поглощения L₃ края поглощения Pr содержит две основные спектроскопические особенности, расположенные около 5967 и 5978 эВ (пики A и B, соответственно). Природа этих пиков связана с переходами Pr 2p→5d: Pr³⁺ (4f²) состояния вносят вклад в пик низкой энергии (A), а состояния Pr⁴⁺ вносят вклад в оба пика из за состояний 4f¹ и 4f²L, где L – дыра ли-

ганда на O 2p орбитали [178]. Соотношение пиков А/В позволяет определить валентное состояние Pr, а пик В является характерным исключительно для Pr (IV). Сравнение опытной кривой и кривой для Pr₆O₁₁ указывает на то, что в составе Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ Pr (IV) присутствует лишь в небольшом количестве.

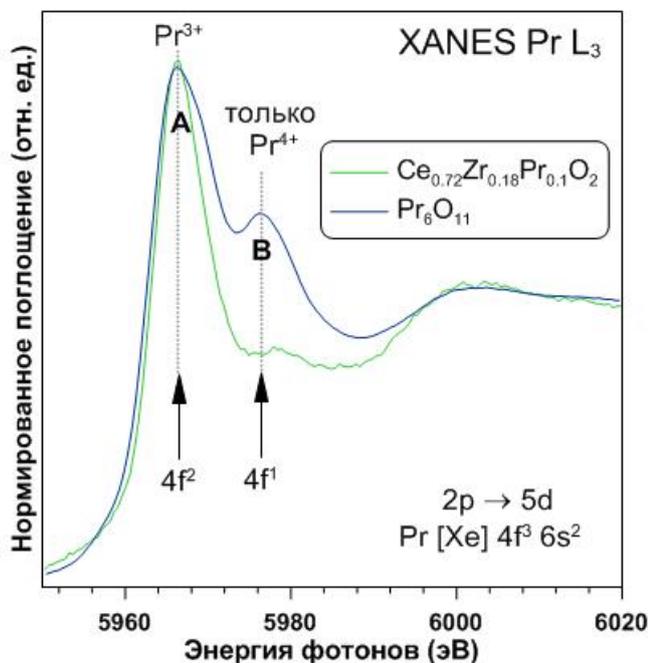


Рис. 29. XANES спектры Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ и Pr₆O₁₁ в области L₃ края поглощения Pr.

Количественная оценка содержания Pr (IV) затруднена ввиду крайне малой амплитуды наблюдаемого пика В и недостаточным разрешением XANES съемки. Тем не менее, данные XANES позволяют указать на то, что практически весь Pr в составе исследуемого материала находится в состоянии Pr³⁺.

3.1.6. Выводы о структуре носителя Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂.

Полученный носитель состава Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ представляет собой нанокристаллический материал с гранцентрированной кубической решеткой типа флюорита. Дифракционные исследования показали наличие единственной фазы и небольшое искажение параметра решетки, по сравнению с параметром решетки CeO₂, что связано с образованием твердого раствора замещения. Кристаллиты материала имеют неправильную округлую форму и распределение по линейным размерам от 3 до 16 нм, средний размер кристаллитов, определенный по данным

ПЭМ, а также дифракционным исследованиям составляет около 8 нм. Поверхностные слои кристаллитов сформированы преимущественно гранями (111), (220), (311) и (200). Исследование изотерм адсорбции показало, что порошковый образец имеет мезопористый характер и имеет небольшое количество микропор. Данные EELS и XANES спектров позволили установить химическое состояние компонентов твердого раствора. Примерно 94% ионов Ce и 15% ионов Pr находятся в четырехвалентном состоянии, в то время как доли трехзарядных ионов Ce и Pr составляют 6 и 85%, соответственно. Указанные данные говорят о том, что почти 12% от общего числа катионов решетки занимают трехвалентные катионы, что позволяет сделать выводы о наличии весьма развитой дефектной структуры, наличии значительной OSC и отличной мобильности кислорода решетки. Наличие большого количества дефектов связано с образованием большого числа кислородных вакансий, образование которых на поверхности материала значительно более выгодно, нежели в его глубине, что позволяет предположить наличие сегрегации трехзарядных ионов Ce и Pr в поверхностных слоях материала. Удельная поверхность материала составляет 82 м²/г, параметр решетки 5.418-5.423Å. Основные свойства материала сведены в табл. 6.

Таблица 6. Основные свойства тройного оксида $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$.

Свойство	Значение	Свойство	Значение
Брутто формула	$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_{1.88}$	Грани поверхности	(111), (220), (311), (200)
Внешний вид	Темно-красный порошок	Удельная пов-ть.	82 м ² /г
Насыпная плотность	~2 г/см ³	Тип пористости	Мезопористый
Тип решетки	ГЦК	Дефектная структура	Развитая (12% Rm^{3+})
Параметр решетки	5.418-5.423Å	Состояние Ce	94% Ce^{4+} , 6% Ce^{3+}
Состояние добавок	Твердый раствор	Состояние Zr	100% Zr^{4+}
Размер кристаллитов	3-16 нм (средний 8.5)	Состояние Pr	15% Pr^{4+} , 85% Pr^{3+}

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

Хорошо известно, что каталитические свойства нанесенных катализаторов, определяются природой и структурой нанесенной фазы, а также ее дисперсностью (т.е величиной ее удельной поверхности). Обе приведенные характеристики связаны с особенностями использованного прекурсора и метода синтеза нанесен-

ной системы, то есть химической предисторией атомов, формирующих активную фазу катализатора. Химическая предистория активной фазы, начиная с молекулы использованного прекурсора (генезис), определяет каталитическое действие готового катализатора и комплекс его свойств, являясь важнейшим объектом исследований как в отношении установления природы каталитического действия, так и при разрешении задач по получению высокоактивных нанесенных катализаторов.

Ввиду сложного характера описанных связей, целесообразно тщательно отслеживать и контролировать каждую стадию синтеза нанесенного катализатора, для формирования требуемого текстурного и структурного состояния нанесенной активной фазы. В данном разделе предпринята попытка проследить генезис ацетилацетонатных прекурсоров в процессе синтеза нанесенных катализаторов $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ ($Me = Pt, Pd, Ru$), используя комплекс макроскопических (термогравиметрический, дифференциально-термический) и микроскопических (РФА, ПЭМ, EXAFS) методов анализа, а также сделать ряд предварительных выводов о природе и возможном строении полученной активной фазы готовых нанесенных катализаторов.

Исследования генезиса ацетилацетонатов Pt(II), Pd(II) и Ru(III), нанесенных на $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$, разделены в соответствии со стадиями процесса синтеза катализатора: пропитка (нанесение прекурсора), прокаливание на воздухе (разложение прекурсора) и восстановление водородом (формирование активной фазы). В заключительном подразделе описано предварительное исследование структуры и природы готовых катализаторов, проведенное при помощи стандартных физико-химических методов исследования катализаторов.

3.2.1. Пропитка носителя раствором прекурсора в хлористом метиле.

Как было отмечено в соответствующем разделе (см. 1.4.4), при помещении образца оксидного носителя в раствор ацетилацетоната металла возможно закрепление последнего на поверхности носителя за счет процесса диссоциативной адсорбции (1.4.4 механизм 2). Несмотря на то, что механизм протекания диссоциативной адсорбции при взаимодействии ацетилацетонатов с поверхностью дегид-

роксилированного (активного) оксида алюминия хорошо известен, в литературе нет сведений о взаимодействии ацетилацетонатных комплексов с диоксидом церия и содержащими его катализаторами. Для установления наличия, либо отсутствия процесса взаимодействия в процессе пропитки и удаления растворителя прикомнатной температуре (см. методику синтеза в 2.1.3) был использован метод EXAFS спектроскопии, позволяющий отследить локальное окружение атомов платиновых металлов в составе образованных ими структур.

Полученные EXAFS спектры кристаллических ацетилацетонатов, а также их спектры после пропитки носителя раствором в CH_2Cl_2 и последующей сушки в токе теплого воздуха представлены на рис. 30-(а,б,в). На правой половине рис. 30-(г,д,е) представлены пространственные структуры комплексов, полученные квантовохимическими расчетами с использованием программы PC GAMESS (DFT функционал B3LYP, SBKJС базис) и подтвержденные исследованиями дифракции рентгеновских лучей.

Беглое сравнение EXAFS спектров чистых и нанесенных комплексов показывает, что локальное окружение центральных атомов в процессе пропитки и сушки остается в целом неизменным, а комплексы попадают на поверхность материала носителя в молекулярном виде. Сохранение структуры комплексов в процессе пропитки и сушки демонстрирует отсутствие взаимодействия по типу диссоциативной адсорбции, характерное для систем на основе Al_2O_3 (см. 1.4.4 механизм 2). Ряд характерных осцилляций на дальней дистанции, отсутствующих на спектрах исходных комплексов (особенно хорошо видимых на рис. 30-а,в), очевидно отвечают контакту с атомами поверхности носителя, находящимися на дистанции порядка 4-5Å от центрального иона комплекса (~3.9Å для $\text{Ru}(\text{acac})_3$, ~4.7Å для $\text{Pd}(\text{acac})_2$ и ~4.9Å для $\text{Pt}(\text{acac})_2$).

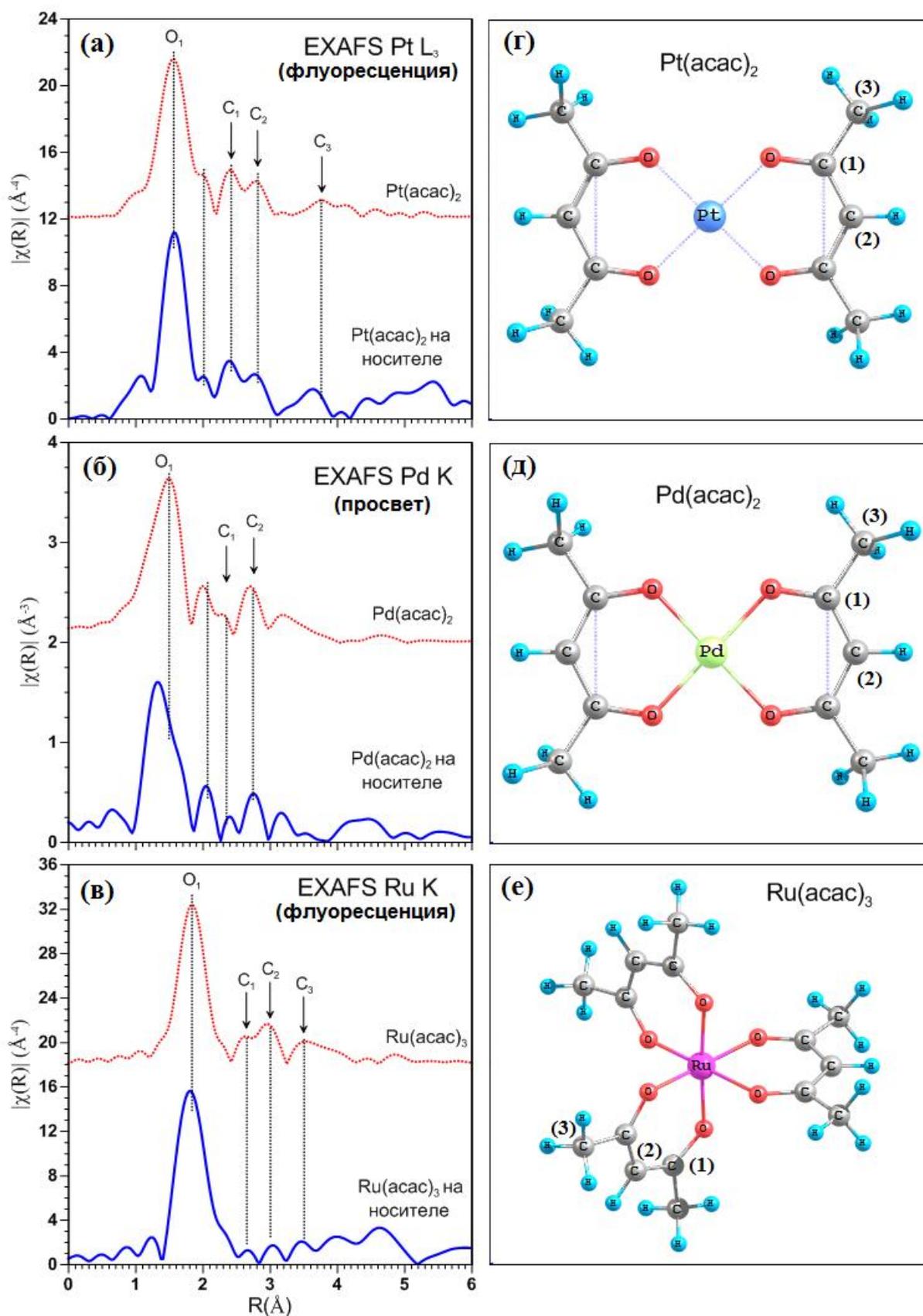


Рис. 30. EXAFS спектры ацетилацетонатов Pt(II)-(а), Pd(II)-(б), Ru(III)-(в) до и после нанесения на носитель и структура этих же комплексов по рентгеновским данным и расчету B3LYP/SBKJС; позиции атомов, отвечающих максимумам кривой EXAFS отмечены цифрами 1-3.

3.2.2. Исследование термического разложения нанесенных ацетилацетонатов в воздушной среде.

Термическая обработка нанесенного прекурсора является важнейшей стадией синтеза нанесенного катализатора. При термической обработке происходит разложение нанесенного ацетилацетоната с образованием свободного металла и его оксида, диспергированных по поверхности носителя. Температура разложения нанесенного прекурсора определяет условия образования частиц нанесенной фазы, обуславливает скорость их миграции на поверхности носителя и имеет решающее значение для формирования наночастиц нанесенного компонента.

Ацетилацетонаты благородных металлов обладают известной реакционной способностью по отношению к оксидным материалам, применяемым в качестве носителей (см. 1.4.4), что приводит к осложнению процесса термического разложения нанесенного прекурсора рядом химических процессов взаимодействия ацетилацетонатов с поверхностью. Как было показано в разделе 1.4.4, имеется 2 типа взаимодействий, сопровождающихся химическим взаимодействием с материалом носителя: обмен катиона между ацетилацетонатом и координационно ненасыщенной площадкой поверхности (“диссоциативная адсорбция”); реакция ацетилацетоната с гидроксильными группировками поверхности с образованием закрепленного комплексного производного и отрывом молекулы ацетилацетона (“термолиз с обменом протона”). Возможность протекания каждой из этих реакций зависит от состояния поверхности носителя и химической природы ацетилацетоната.

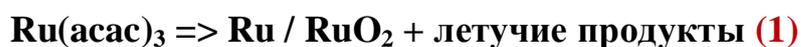
Весьма низкие температуры разложения ацетилацетонатов Pt(II), Pd(II) и Ru(III) позволяют проводить термолиз в мягких условиях, что значительно снижает спекание нанесенной фазы в процессе приготовления катализатора. В тоже время, процессы взаимодействия, указанные выше, приводят к “закреплению” части нанесенной фазы в виде оксидных группировок на поверхности носителя, что позволяет подавить процесс их диффузии и приводит к образованию чрезвычайно дисперсных частиц, обладающих значительной величиной удельной по-

верхности. Дополнительным фактором, облегчающим подобный процесс, является пространственное строение ацетилацетонатных комплексов, содержащих несколько объемистых лигандов (см. [рис. 30](#)), что требует занятия адсорбционной площадки значительной площади и приводит к достаточно равномерному и эффективному распределению молекул прекурсора по поверхности материала носителя.

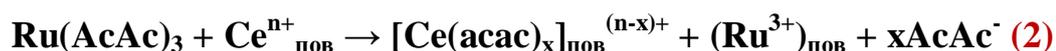
Очевидно, что дисперсные характеристики нанесенной фазы и формирование взаимодействий ацетилацетонат-носитель, играют определяющую роль во всем дальнейшем генезисе активной фазы и определяют состав поверхностных фаз взаимодействия металл-носитель (ПФВ) в составе готового катализатора. Следовательно, требуется тщательное изучение стадии термолиза нанесенных ацетилацетонатов Pt(II), Pd(II) и Ru(III) на предмет реакций с поверхностью носителя.

Для исследования вышеназванных процессов была использована комбинация методов термогравиметрического анализа (ТГА) с дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК). Хорошо известно, что процесс термического разложения ацетилацетонатов сильно зависит от скорости нагревания, состава газовой среды, а также количества нанесенного ацетилацетоната (см. [1.4.4](#)), поэтому, для получения корректных выводов необходимо точное воспроизведение условий, имеющих место при описанном процессе синтеза нанесенных катализаторов (см. [2.1.3](#)). Для проведения исследования были использованы нанесенные ацетилацетонаты, взятые в количестве, отвечающем нанесению 0.5, 1 и 2% Pt, Pd или Ru.

Данные дифференциально-термического анализа. Как было описано ранее, при термическом разложении комплекса может протекать несколько различных процессов, каждый из которых представляется рядом характерных особенностей на кривых ТГА и ДСК. Для понимания анализа опытных кривых, необходимо указать особенности 3-х основных процессов, протекающих в ходе термолиза нанесенных ацетилацетонатов (на примере Ru(acac)₃):



1. Первой и основной реакцией, протекающей при термолизе нанесенного комплекса, является реакция его термического разложения с образованием свободного металла или его оксида [179] (уравнение 1). Отщепление ацетилацетонатных лигандов в газовую фазу сопровождается их окислением с образованием множества различных газообразных продуктов [148,180]. Соотношение между свободным металлом и его оксидом определяется скоростью нагревания [179]. Окислительная деструкция ацетилацетонатных лигандов происходит с большим выделением тепла, отмечаемом на кривых ДСК как при термолизе чистых (кристаллических) комплексов (рис. 31(a)-33(a)), так и в случае комплексов, нанесенных на поверхность силикагеля и Al_2O_3 [148,181]. В области протекания полной деструкции комплекса на кривой ТГА фиксируется резкая и значительная потеря массы, находящаяся в соответствии с уравнением (1). Этот тип превращения характерен как для чистых комплексов, так и для ацетилацетонатов, нанесенных на оксидные носители. Присутствие последних оказывает некоторый эффект на соотношение метал/оксид в составе продуктов разложения [148,181]. В присутствии процессов взаимодействия с носителем, наблюдается смещение температуры разложения относительно величины, характерной для чистых ацетилацетонатов [134, 148,181].



2. Вторым возможным процессом является процесс “диссоциативной адсорбции”, заключающийся в закреплении комплекса на поверхности оксидного материала, сопровождающийся обменом катиона поверхности с молекулой ацетилацетоната [134,148,151] (уравнение 2). Этот процесс взаимодействия весьма характерен для “активированного” (сильно прокаленного) оксида алюминия, лишенного гидроксильных группировок поверхности, и протекает на координационно ненасыщенных участках поверхности Al_2O_3 . Процесс взаимодействия по этому механизму начинается при значительно меньших температурах, чем термическая деструкция комплексов (иногда протекает даже во время нанесения комплексов пропиткой). Диссоциативная адсорбция не сопровождается изменением

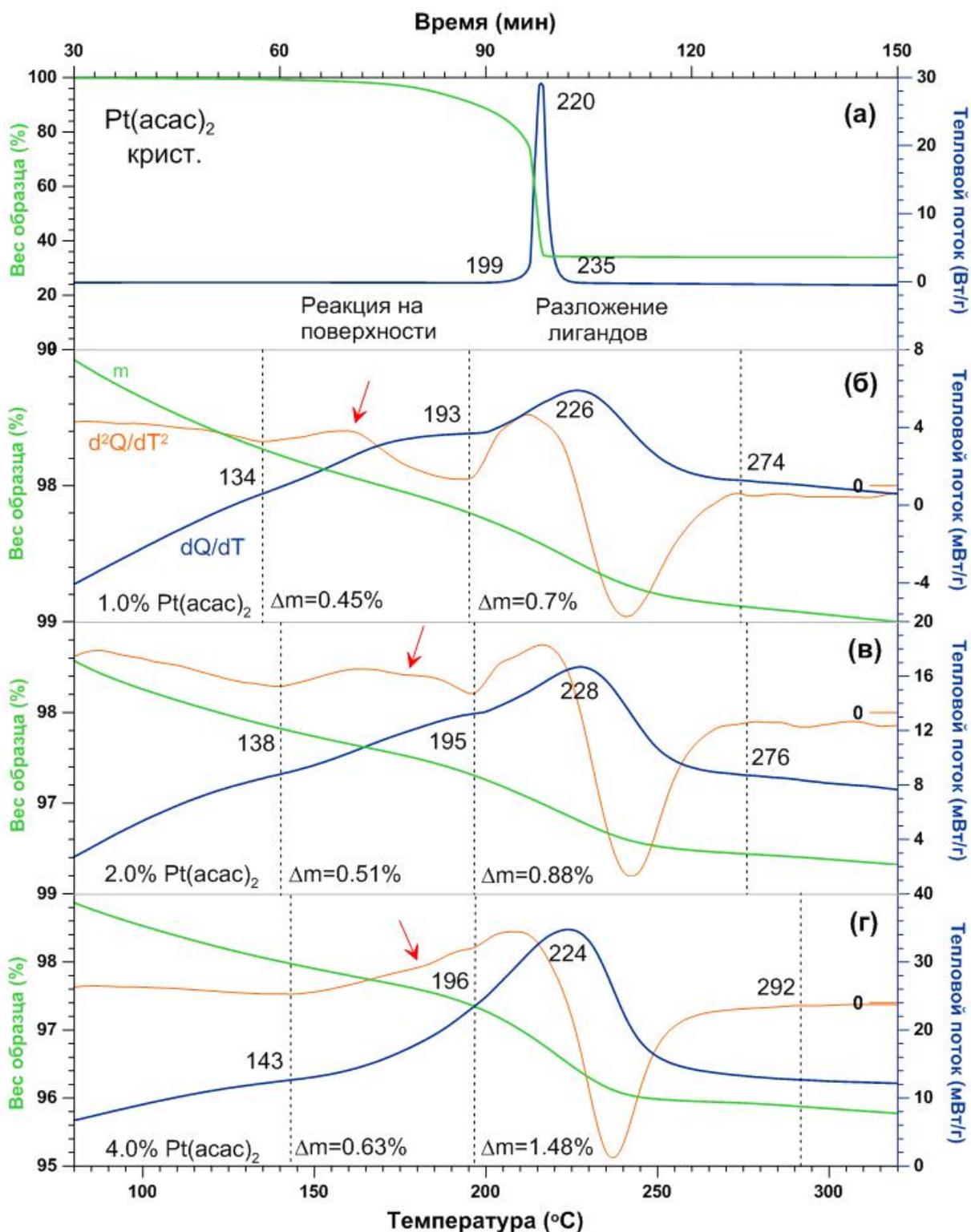


Рис. 31. ДСК и ТГА кривые эталона $Pt(acac)_2$ (а) и того же комплекса, нанесенного на поверхность $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$, в количестве 1% (б), 2% (в), 4% (г) по массе для получения систем 0.5%, 1.0%, 2.0% Pt/ $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$, соответственно. Дополнительно представлена кривая производной теплового потока; красными стрелками обозначены участки, отвечающие реакции на поверхности носителя. Температурные интервалы поверхностной реакции и деструкции лигандов разделены пунктирной линией, в нижнем углу даны величины потери массы в соответствующей области.

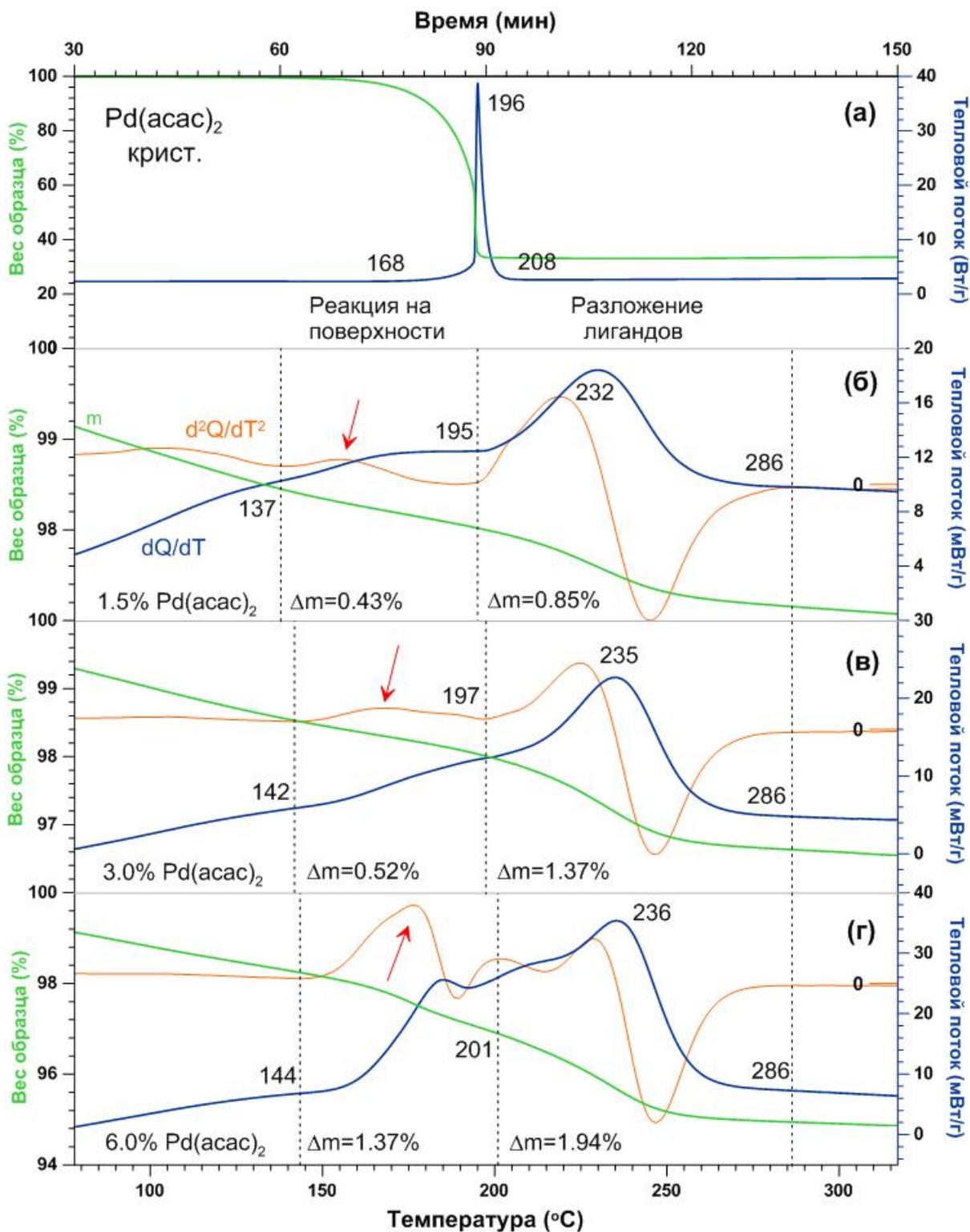


Рис. 32. ДСК и ТГА кривые эталона $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (а) и того же комплекса, нанесенного на поверхность $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, в количестве 1.5% (б), 3.0% (в), 6.0% (г) по массе для получения систем 0.5%, 1.0%, 2.0% $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, соответственно. Дополнительно представлена кривая производной теплового потока; красными стрелками обозначены участки, отвечающие реакции на поверхности носителя. Температурные интервалы поверхностной реакции и деструкции лигандов разделены пунктирной линией, в нижнем углу даны величины потери массы в соответствующей области.

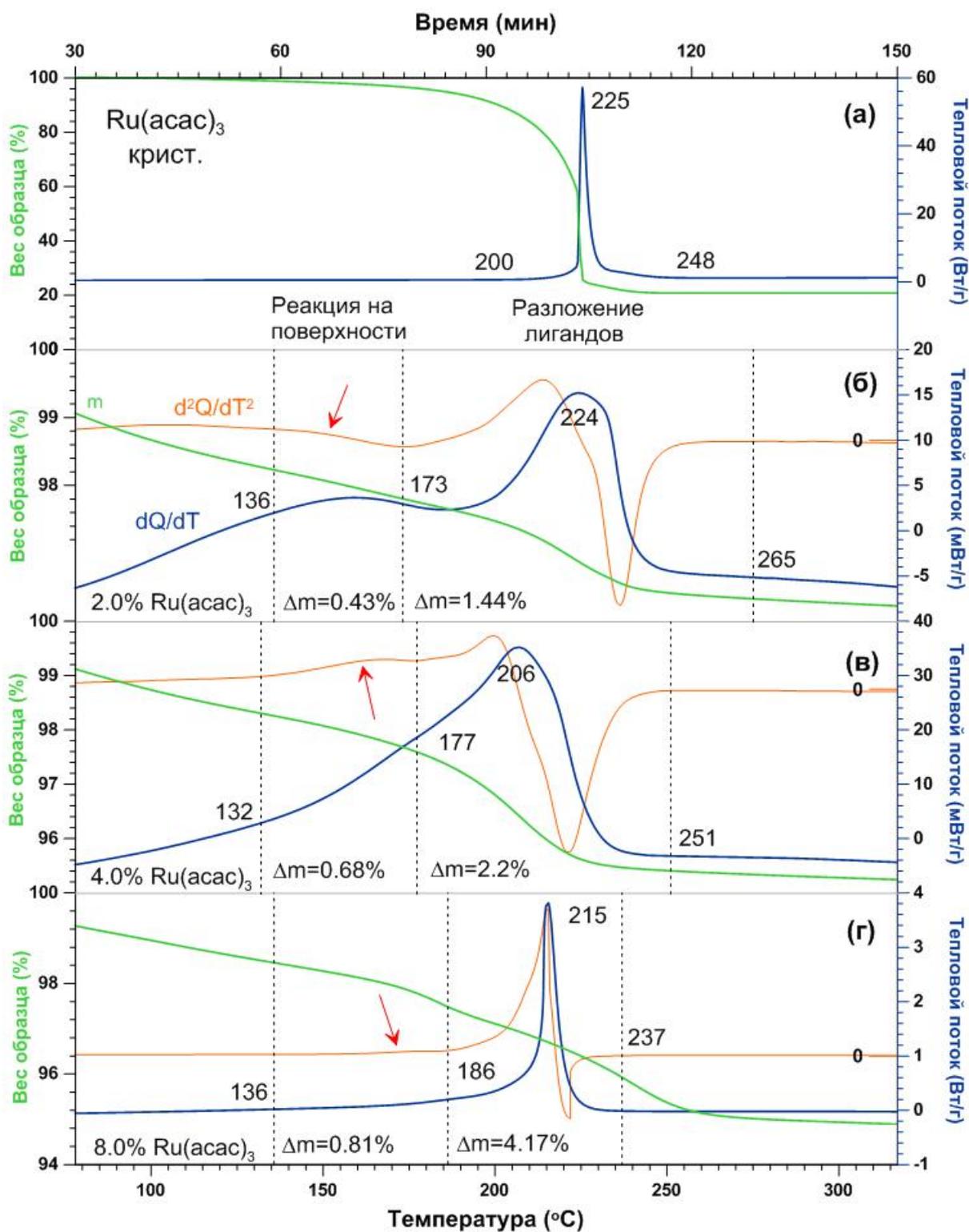


Рис. 33. ДСК и ТГА кривые эталона $\text{Ru}(\text{acac})_3$ (а) и того же комплекса, нанесенного на поверхность $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, в количестве 2.0% (б), 4.0% (в), 8.0% (г) по массе для получения систем 0.5%, 1.0%, 2.0% $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, соответственно. Дополнительно представлена кривая производной теплового потока; красными стрелками обозначены участки, отвечающие реакции на поверхности носителя. Температурные интервалы поверхностной реакции и деструкции лигандов разделены пунктирной линией, в нижнем углу даны величины потери массы в соответствующей области.

представлены на [рис.31](#), [рис. 32](#) и [рис. 33](#), соответственно. Системы, отвечающие 0.5% мас. нанесенного металла, отмечены индексом (б), 1.0% (в) и 2.0% (г).

Величины общей потери массы, найденные по кривым ТГА, в целом, близки к величинам, найденным по уравнению (1), но никогда не соответствуют вычисленному теоретическому значению (см. [табл. 7](#)). Отмечено, что в некоторых случаях (системы с 0.5 и 1% Pt, а также система с 0.5% Pd) суммарная потеря массы превышает теоретическое значение, что указывает на сублимацию небольшой части нанесенных комплексов, известных своей летучестью в инертных и восстановительных средах [180,182]. Небольшой недостаток общей потери массы, наблюдаемый во всех остальных случаях, может быть объяснен образованием оксидов платиновых металлов, либо быть связанным с взаимодействием по механизму “диссоциативной адсорбции” (уравнение 2), приводящему к образованию комплексов $[Ce(acac)_x]$, которые обладают более высокими температурами разложения [183,184], выводя часть потери массы за пределы исследованного интервала.

Таблица 7. Термическое разложение ацетилацетонатов на $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$.

Система	T_{α}	T_{β}	T_{\max}	T_{γ}	$\Delta m_{\text{теор}}$	$\Delta m_{\text{разл}}$	$\Delta m_{\text{реак}}$	ТПП	ДА
Ru(acac)₃	-	200	225	248	75	75	-	-	-
2.0% Ru(acac)₃	136	173	224	265	1.5	1.44	0.43	23	-
4.0% Ru(acac)₃	132	177	206	251	3.0	2.2	0.68	22	4
8.0% Ru(acac)₃	136	186	215	237	6.0	4.17	0.81	16	18
Pt(acac)₂	-	199	220	235	50	50	-	-	-
1.0% Pt(acac)₂	134	193	226	274	0.5	0.70	0.46	40	-
2.0% Pt(acac)₂	138	195	228	276	1.0	0.88	0.51	37	-
4.0% Pt(acac)₂	142	196	224	292	2.0	1.48	0.63	30	-
Pd(acac)₂	-	168	196	208	66	66	-	-	-
1.5% Pd(acac)₂	137	195	232	282	1.0	0.85	0.43	34	-
3.0% Pd(acac)₂	142	197	235	282	2.0	1.37	0.52	27	6
6.0% Pd(acac)₂	144	201	236	282	4.0	1.94	1.37	41	17

Обозначения: T_{α} – температура начала поверхностной реакции, °С; T_{β} – температура начала окислительной деструкции комплексов, °С; T_{\max} – температура максимума экзотермы на кривой ДСК, °С; T_{γ} – температура окончания разложения нанесенного комплекса, °С; $\Delta m_{\text{теор}}$ – теоретическая потеря массы по уравнению (1), %; $\Delta m_{\text{разл}}$ – потеря массы на участке окислительной деструкции комплекса, %; $\Delta m_{\text{реак}}$ – потеря массы на участке реакции с поверхностью носителя; ТПП – доля комплекса, реагирующего по механизму термолиза с переносом протона (уравнение 3), %; ДА – доля комплекса реагирующего по механизму диссоциативной адсорбции (уравнение 2, не менее), %.

Амфотерный характер окиси церия, аналогичный поведению Al_2O_3 , позволяет предполагать аналогию процессов взаимодействия на обоих носителях, а кривые ДСК и ТГА, полученные в ходе исследования, действительно демонстрируют те же характерные особенности.

На начальном участке ТГ кривых (до температуры 100-130°C) наблюдается небольшая потеря массы, соответствующая удалению следов адсорбированной влаги воздуха и хлористого метилена, использованного в процессе пропитки. Характер полученных ДСК и ТГА кривых при более высоких температурах позволяет выделить две характерные стадии термолиза нанесенных комплексов, отвечающие процессу взаимодействия с поверхностью носителя и процессу термического разрушения комплексов, сопровождающегося отщеплением ацетилацетонатных лигандов с их окислением в воздушной среде.

Интервал окислительной деструкции нанесенных комплексов (см. уравнение 1) выражается в виде характерных сильно экзотермических пиков кривой ДСК и сопровождается резкой потерей массы, которая, однако, во всех случаях не соответствует теоретической (см. табл. 7). Несоответствие ожидаемой потери массы и величины, измеренной на соответствующем участке кривой ТГ, указывает на то, что часть нанесенного комплекса вступает во взаимодействие с поверхностью по механизму “термолиза с обменом протона” до достижения температуры разложения нанесенных комплексов (уравнение 3).

Для оценки вклада данного механизма в суммарную картину разложения можно использовать величину потери массы на интервале кривой ТГА, отвечающему интервалу теплового эффекта, наблюдаемого до участка, соответствующего окислительной деструкции комплекса. При этом, однако, следует соблюдать некоторую осторожность и использовать не абсолютные значения потери массы на участке до окислительного разложения, а их отношение к величине потери массы на участке, отвечающем разложению. Анализ опытных данных (табл. 7) показывает, что 20-40% нанесенного комплекса вступает во взаимодействие с поверхно-

стью по механизму “термолиза с переносом протона”, причем вклад последнего возрастает в ряду $Ru < Pd < Pt$.

Другой характерной особенностью участка окислительной деструкции нанесенных комплексов является смещение положения максимума теплового эффекта на кривой ДСК относительно положения, характерного для кристаллических $Pd(acac)_2$, $Pt(acac)_2$ и $Ru(acac)_3$. Наблюдаемое повышение температуры окислительной деструкции позволяет указать на наличие взаимодействия по механизму “диссоциативной адсорбции” (уравнение 2), причем величина смещения может быть использована для оценки вклада указанного процесса. Наибольшее значение повышения температуры разложения характерно для систем с $Pd(acac)_2$ (36-42°C), несколько меньше для $Ru(acac)_3$ (1-20°C), и минимально для систем с $Pt(acac)_2$ (4-8°C), что соответствует усилению вклада “диссоциативной адсорбции” в ряду $Pt < Ru < Pd$.

Следует отметить, что смещение температуры разложения является оценочной характеристикой и не может быть использовано для определения количества нанесенного комплекса, вступающего во взаимодействие по механизму диссоциативной адсорбции. Количественной величиной могла бы стать величина занижения общей потери массы на обоих участках процесса термолиза, однако, соответствующая оценка затруднена протеканием процесса сублимации, оказывающего противонаправленное воздействие на значение рассматриваемой величины, определяя ее как нижнюю границу доли комплекса, вступающего во взаимодействие по указанному механизму. Грубая оценка с помощью данной величины для систем с 8% $Ru(acac)_3$ и 6% $Pd(acac)_2$, показывает, что по механизму диссоциативной адсорбции может реагировать не менее 17-18% нанесенного комплекса.

Выводы. Резюмируя данные о термолизе ацетилацетонатов, нанесенных на поверхность твердого раствора $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$, можно сделать вывод о том, что взаимодействия, характерные для Al_2O_3 , имеют место и для исследованных систем. Количество ацетилацетонатов, реагирующих с поверхностью по механизму “термолиза с переносом протона” может достигать 40%. Реакционная способность ацетилацетонатов в данном процессе образует ряд: $Ru < Pd < Pt$. Процесс

сублимации, ответственный за превышение теоретической потери массы, не позволяет оценить количество нанесенных комплексов, участвующих в процессе взаимодействия с поверхностью по механизму “диссоциативной адсорбции”, оценка нижней границы количества комплексов, вступающих в данный вид взаимодействия, может достигать 18%. Реакционная способность ацетилацетонатов в данном виде взаимодействия находится в соответствии с повышением температуры разложения нанесенных комплексов и образует ряд $Pt < Ru < Pd$.

Экспериментальные данные показывают, что в исследованных образцах оба процесса взаимодействия протекают одновременно, а суммарное количество комплексов вступивших в реакцию с поверхностью носителя может достигать 60%. Столь интенсивное взаимодействие может быть объяснено, исходя из известных свойств материала носителя и химических свойств ацетилацетонатов.

Так, можно отметить, что взаимодействие ацетилацетонатов с носителем по типу “термолиза с переносом протона”, по сути, имеет кислотно-основную природу и должно усиливаться с возрастанием кислотной функции гидроксильной поверхностного слоя оксидного материала [134]. В работах других авторов показано, что данный тип взаимодействия весьма характерен для Al_2O_3 , но не протекает на SiO_2 , что было объяснено недостаточной кислотной функцией силоксановых группировок поверхности последнего [148]. Церий, аналогично алюминию, находится в 3-й группе, а его окись, также как и Al_2O_3 , обладает амфотерными свойствами, что обуславливает аналогию в реакционной способности в отношении рассматриваемого механизма.

Для объяснения весьма высокой реакционной способности по механизму “диссоциативной адсорбции”, можно указать на электрофильную природу ацетилацетонатов $Ru(III)$, $Pd(II)$ и $Pt(II)$, обуславливающую их сродство к координационно ненасыщенным участкам поверхности $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$, и в особенности, к трехзарядным ионам его дефектных структур. Таким образом, наличие большого числа дефектов (ионов $3+$ и кислородных вакансий) в составе использованного материала носителя является фактором, способствующим протеканию “диссоциативной адсорбции”.

В заключении можно отметить, что взаимодействие значительной части комплексов по механизмам, описанным выше, играет чрезвычайно важную роль в процессе формирования активных центров катализатора, протекающих на дальнейших стадиях синтеза. Взаимодействие ацетилацетонатов с носителем обеспечивает закрепление группировок благородного металла, образованных при окислительной деструкции комплексов, путем образования связей Me-O-Se, являющихся основной составной частью поверхностных фаз взаимодействия (ПФВ), являющихся активными центрами готовых нанесенных катализаторов. Закрепление нанесенной фазы при низких температурах, характерное для полного разложения ацетилацетонатных производных, позволяет подавить агломерацию частиц при дальнейшей высокотемпературной обработке, формируя условия для высочайшей дисперсности наносимого компонента.

3.2.3. Исследование состояния катализаторов после восстановления в токе водорода.

Классический метод синтеза нанесенных катализаторов состоит в нанесении прекурсора на поверхность носителя с последующим прокаливанием в целях разрушения прекурсора и формирования нанесенной фазы. Как правило, процесс термолиза прекурсора проводится в воздушной среде, поэтому конечным продуктом его разложения являются оксидные производные наносимого металла. Считается, что оксиды платиновых металлов обладают меньшей активностью, чем свободные металлы, поэтому на заключительной стадии синтеза обычно производится восстановление нанесенного катализатора в высокотемпературной среде, содержащей восстановитель (чаще всего H_2).

Несмотря на кажущуюся простоту, роль восстановительной обработки сводится не только к восстановлению оксидной фазы до металла, но сопровождается также рядом других физико-химических процессов, таких как повторное диспергирование нанесенных частиц, частичное восстановление оксидных носителей переменной валентности, а в некоторых случаях и формирование взаимодействий металл-носитель.

Для носителя на основе допированных оксидов церия возможно существенное изменение содержания структурных дефектов и текстуры катализатора, ввиду восстановления поверхностных, а иногда и более глубоких слоев материала. В соответствии с классическим механизмом взаимодействия металл-носитель (SMSI) [43], восстановительная обработка должна приводить к усилению последнего, что действительно имеет место в ряде нанесенных катализаторов, содержащих платиновый металл и носитель на основе диоксида церия [113,185], полученных из нитратных и хлоридных прекурсоров.

Действительно, квантовохимическое моделирование взаимодействия металл-носитель в системах типа Me/CeO_2 (где $Me=Pt, Pd, Ru$), проведенное авторами [65,70,72] показало, значительное облегчение формирования поверхностных фаз взаимодействия (ПФВ) на дефектных структурах CeO_2 , формируемых в ходе восстановительной обработки. Интересно отметить, что данные моделирования системы Ru/CeO_2 [84] привели к противоположенному выводу, демонстрирующему существенные различия в характере фаз ПФВ между Pt, Pd и Ru -системами.

Таким образом, процесс восстановления может приводить к существенным изменениям в состоянии взаимодействия металл носитель и является важнейшим для понимания его химической природы. Сравнение состояние активных центров катализаторов $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ ($Me=Pt, Pd, Ru$), полученных из ацетилацетонатных прекурсоров, до и после восстановления водородом позволяет получить ряд важных выводов, о специфике взаимодействия металл-носитель в данных системах и установить отличие от классического механизма взаимодействия, описанного в [43].

Первоначально для решения поставленного вопроса и определения структурных и текстурных свойств полученных катализаторов были применены стандартные методы исследования нанесенных систем, такие как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА) и метод дифракции электронов (ДЭ). Применение стандартных методов исследования позволило обнаружить указания на сильное взаимодействие металл-носитель в составе исследованных систем, но не позволило определить их структурную и хи-

мическую природу. Информация, полученная в данной части исследования, оказалась ключевой для всей структуры данной диссертационной работы, выявив факты, указывающие на необычное состояние полученной нанесенной фазы, и сделать вывод о присутствии сильного взаимодействия металл-носитель.

Данные дифракции рентгеновских лучей. Общехимические соображения о поведении платиновых металлов позволяют предполагать, что длительная высокотемпературная обработка в среде водорода (4ч при 500°C, см. 2.1.3) должна приводить к образованию свободных платиновых металлов, однако, дифракционные картины нанесенных катализаторов (рис. 34) не обнаруживают интенсивных рефлексов, соответствующих последним. Понятно, что даже относительно небольшое (2% мас.) содержание нанесенного металла, лежит выше пределов обнаружения по методу РФА и не может объяснить отсутствие рефлексов свободных металлов.

Металлический палладий, Pt и Ru имеют ряд ярких рефлексов с углами дифракции, лежащих в пределах от 16 до 20° (при $\lambda=0.68886\text{\AA}$), и отвечающих поверхностям Pd (111), Pt (111), Ru (100), Ru (002), Ru (101). В тоже время, дифрактограммы 2% нанесенных систем содержат лишь яркие рефлексы, характерные для флюоритовой структуры носителя $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$. Только сильное масштабирование соответствующего участка позволяет заметить ряд исключительно слабых рефлексов, отвечающих Ru, Pd и Pt (вставка на рис. 34). Слабые рефлексы (a1), (a2) и (a3) могут быть отнесены к

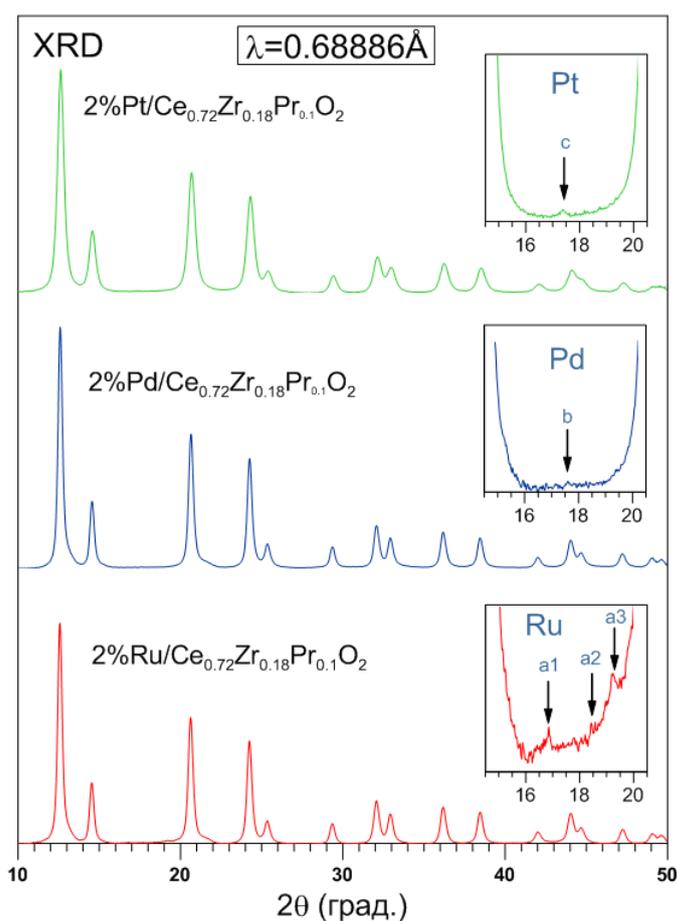


Рис. 34. Дифракционные картины синтезированных образцов катализаторов.

(101), (002) и (101) поверхностям металлического рутения, едва заметный рефлекс (b) может быть отнесен к (111) поверхности Pd, а рефлекс (c) к (111) грани Pt, либо (111) или (020) граням PtO₂. Интенсивность всех указанных рефлексов не превышает 0.2% от интенсивности (111) рефлекса CeO₂.

Столь низкая интенсивность дифракционного следа свободных металлов позволяет заключить, что последние могут входить в состав ультрадисперсных металлических кластеров, размер которых не превышает ОКР (~2 нм при $\lambda = 0.68886 \text{ \AA}$), либо находиться в составе оксидных производных, включающих различные кристаллические оксиды и фазы ПФВ. Очевидно, что фазы ПФВ, не обладающие кристаллическим характером, не могут наблюдаться на дифракционной картине, в тоже время присутствие кристаллических оксидов (RuO₂, PtO₂ и PdO) не может быть установлено ввиду малого содержания и перекрывания их ярчайших линий сильными рефлексами (200) и (220) поверхностей носителя.

Таким образом, проведенное дифракционное исследование не позволяет определить состояние нанесенной фазы полученных катализаторов, но указывает на возможное присутствие структур ПФВ, содержание которых должно возрастать с падением интенсивности рефлекса соответствующего металла.

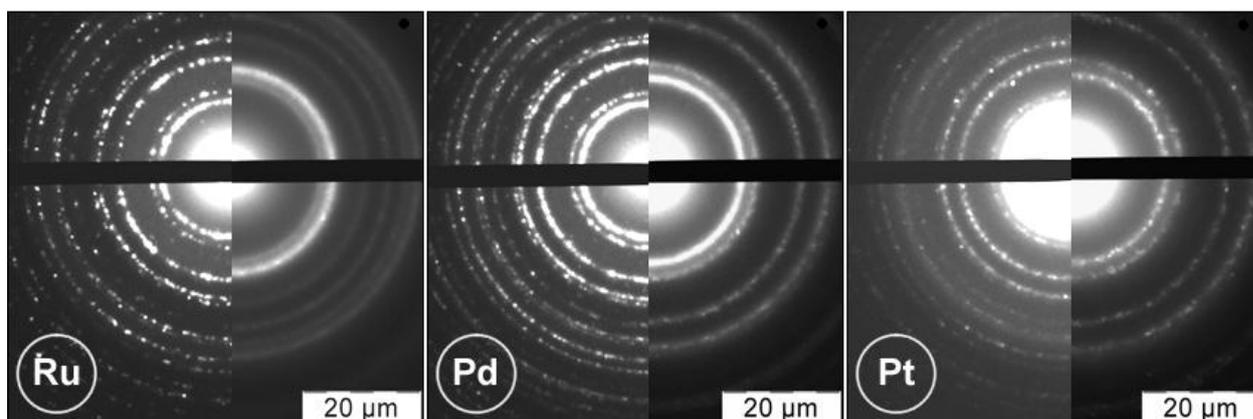


Рис. 35. Сравнение дифракционных картин нанесенных катализаторов Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ с 2% нанесенного металла и эталонных дифрактограмм черни Ru, Pt и Pd.

Данные дифракции электронов. Аналогично случаю дифракции рентгеновских лучей, исследование дифракции электронов, в попытке обнаружить следы Pd и Pt и соответствующих оксидных фаз, также не позволяет сделать четких

выводов о состоянии нанесенного компонента. Полученные дифракционные картины систем не содержат дифракционных колец, относящихся к свободным металлам или их оксидам, но в случае систем с Pd и Ru содержат несколько слабых одиночных рефлексов между кольцами (200) и (220) граней твердого раствора $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$. На **рис. 35** представлено сравнение дифракционных картин исследованных нанесенных систем $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ с 2% масс. Ru, Pd, Pt с дифракционными картинками чистых платиновых металлов.

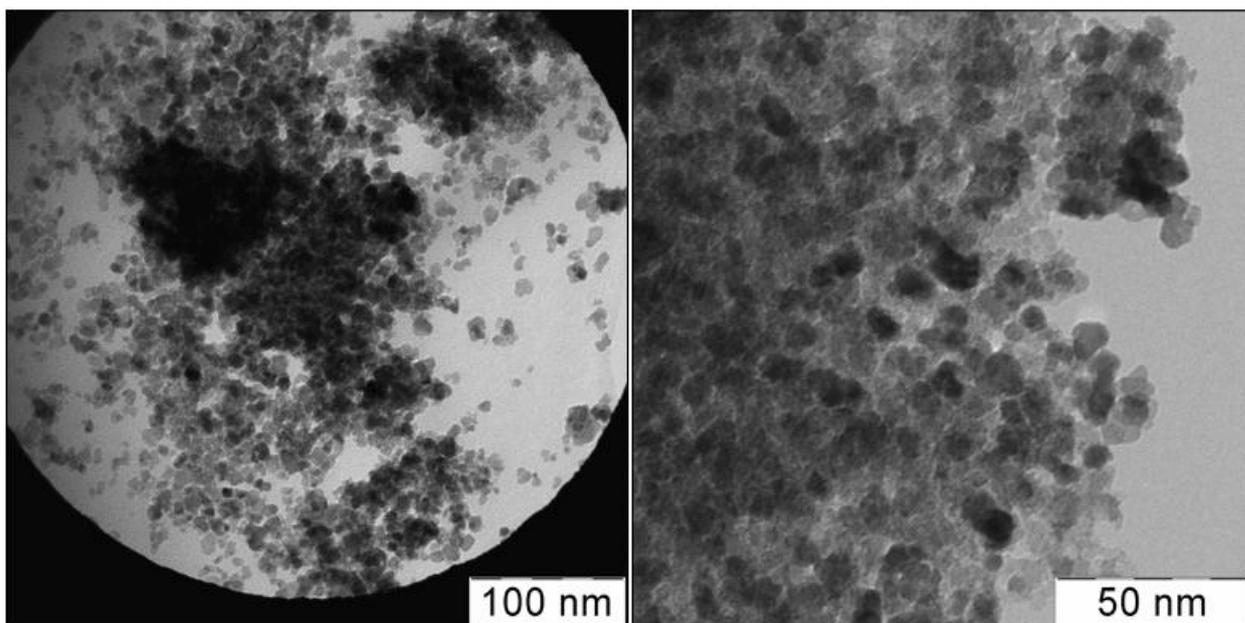


Рис. 36. Электронные фотографии катализатора 2% Pt на $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$.

Данные просвечивающей электронной микроскопии. Попытка обнаружения нанесенных фаз методом просвечивающей электронной микроскопии также не принесла новых результатов: даже максимальные увеличения, доступные микроскопу Carl Zeiss LEO 912 AB при разрешении близком к 0.3 нм не позволяют идентифицировать частицы нанесенной фазы Pt и Pd. Типичные снимки нанесенных систем 2% (Pd, Pt) / $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ представлены на **рис. 36** и **рис. 37**.

Невозможность прямого наблюдения нанесенной фазы при помощи ПЭМ подтверждает данные дифракционных исследований и может быть объяснено лишь с позиции образования поверхностных фаз взаимодействия некристаллического характера. Факт невозможности наблюдения нанесенной фазы, содержащей платиновый металл, отмечался и многими исследователями систем Pt, Pd, Ru на CeO_2 [60,71,73-75] и подтверждает справедливость предложенного объяснения.

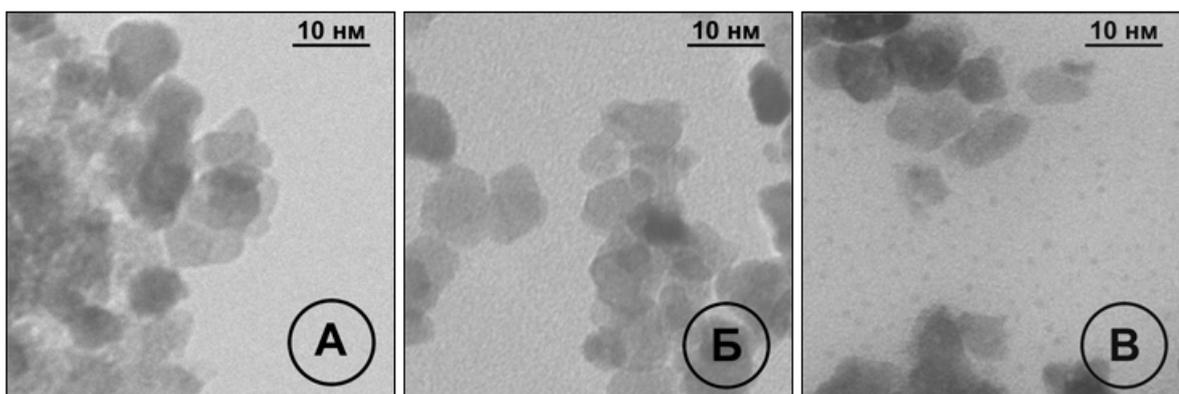


Рис. 37. Электронные микрофотографии нанесенных катализаторов 2% $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$: А – $Me = Pt$, Б – $Me = Pd$, В – $Me = Ru$.

Изучение снимков системы, содержащей 2% Ru, однако, показывает присутствие округлых частиц размером не более 0.5 - 1 нм (рис. 37-В), очевидно, представляющих собой частицы металлического рутения, формирующего ряд слабых одиночных рефлексов дифракционной картины на рис. 35. Размер обнаруженных частиц существенно ниже величины предела по ОКР, соответствующей длине волны, использованной при РФА исследовании (~2 нм), что объясняет отсутствие рефлексов Ru на дифракционной картине рис. 34.

Обнаружение частиц металлического рутения указывает на относительную слабость взаимодействия последнего с поверхностью на основе CeO_2 , что соответствует данным ряда других авторов, отмечавших высокую лабильность связей $Ce-O-Ru$ [67,79,80]. Отделение частиц Ru от поверхности носителя, вероятно, связано с диспергированием материала ультразвуком при подготовке образцов для ПЭМ исследования. Частицы носителя, имеющие линейные размеры порядка 8 нм, оказываются слишком малыми для эффективной адгезии столь крупных (~1 нм) частиц нанесенного металла. Высочайшая дисперсность обнаруженных частиц Ru находится в полном соответствии с теоретическими представлениями о роли ацетилацетонатных прекурсоров, описанных в работах [133,152].

Выводы. Несмотря на отсутствие ясности в вопросе химического и структурного состояния нанесенной фазы, данные, полученные в ходе дифракционных и ПЭМ исследований, указали на то, что нанесенные металлы, очевидно, находятся в состоянии сильного взаимодействия с материалом носителя и, вероятно, входят в состав ПФВ. Высокая (возможно атомарная) дисперсность металлов в составе

подобных структур не позволяет установить состояние активного компонента катализаторов и требует применения более сложных методов анализа, позволяющих исследовать высокодисперсные кластеры некристаллического характера.

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

Как было отмечено, применение стандартных методов исследования нанесенных катализаторов не позволяет установить структуру и химическое состояние нанесенной фазы. Для получения информации о химическом состоянии платиновых металлов в составе образованных поверхностных форм взаимодействия (ПФВ), не имеющих кристаллического характера, и частиц заметных размеров были использованы возможности методов рентгеновской спектроскопии. Для исследования состояния платиновых металлов в приповерхностных слоях использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для описания усредненного состояния по всему объему катализатора использовали возможности XAFS спектроскопии, в частности, метод тонкой структуры рентгеновского поглощения в околосрединной области (XANES).

Проблемы с регистрацией сигнала с хорошим соотношением сигнал-шум, вызванные высокой электронной оптической плотностью материала носителя - $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, содержащего атомы с большим зарядом ядра, заставило ограничить круг исследований катализаторами, содержащими 2% мас. нанесенного компонента. В целях установления генезиса химического состояния нанесенной фазы исследовались как готовые катализаторы (восстановленная форма), так и нанесенные системы, полученные на стадии окислительного термолиза, не подвергавшиеся восстановлению водородом (окисленная форма, см 2.1.3).

3.3.1. Данные XANES исследований.

XANES спектры К серий Ru и Pd, а также L_3 серии Pt, отвечают переходам электронов из внутренних слоев этих атомов в вакантные состояния внешнего (валентного) слоя, реагируя на характер заполнения последнего, что является удобным индикатором химического состояния исследуемых атомов. Особенности

вида кривой поглощения и химический сдвиг энергии края поглощения позволяют установить зарядовые состояния атомов Pt, Pd и Ru, усредненных по всему объему исследованного образца. Для устранения влияния условий подготовки образцов и условий съемки, кривые поглощения нормированы на единицу согласно стандартной методике [156] в программе Athena [158]. XANES спектры исследованных нанесенных систем и соответствующих эталонных образцов производных платиновых металлов в различном валентном состоянии представлены на [рис. 38](#).

Для установления среднего зарядового состояния Ru и Pd в составе окисленной и восстановленной форм 2% нанесенных катализаторов, применялся метод аппроксимации экспериментальных спектров при помощи линейной комбинации спектров соответствующих эталонных образцов по методу наименьших квадратов. В целях компенсации ошибки калибровки энергетической шкалы при моделировании варьировали значение позиции края поглощения (E_0). Для определения валентного состояния атомов Pt использовалась высота характерного пика возле края поглощения [186,187].

Моделирование XANES кривой восстановленной 2% Ru-системы с использованием эталонных кривых для фольги Ru, Ru(acac)₃ и RuO₂ ([рис.38-а](#)) позволило аппроксимировать экспериментальную кривую со среднеквадратичным отклонением в 0.018 ([рис.38-г](#)). Соотношение компонентов в линейной комбинации составило: 42% Ru⁰, 12% Ru³⁺ и 46% Ru⁴⁺, формальный заряд атома Ru составил 2.2, что отвечает формальной формуле (условная формула, при допущении, что все связи металла являются связями с атомами кислорода) RuO_{1.1}. Аппроксимация спектра окисленной формы 2% Ru системы с тем же набором эталонов позволила воспроизвести опытный спектр со среднеквадратичным отклонением 0.015. Соотношение компонентов в линейной комбинации: 7% Ru⁰, 11% Ru³⁺ и 82% Ru⁴⁺, формальный заряд Ru составляет 3.6, формальная формула RuO_{1.8}.

Полученные данные указывают на существенную глубину восстановления Ru, приводящего к образованию значительного количества свободного металла (кристаллической фазы нуль-валентного металла, детектируемой дифракционными, РФЭС и EXAFS измерениями). Значительное содержание ионной формы Ru,

не претерпевшей восстановления в токе водорода, указывает на наличие сильного взаимодействия между Ru и носителем (вероятно, связанного с образованием фаз ПФВ).

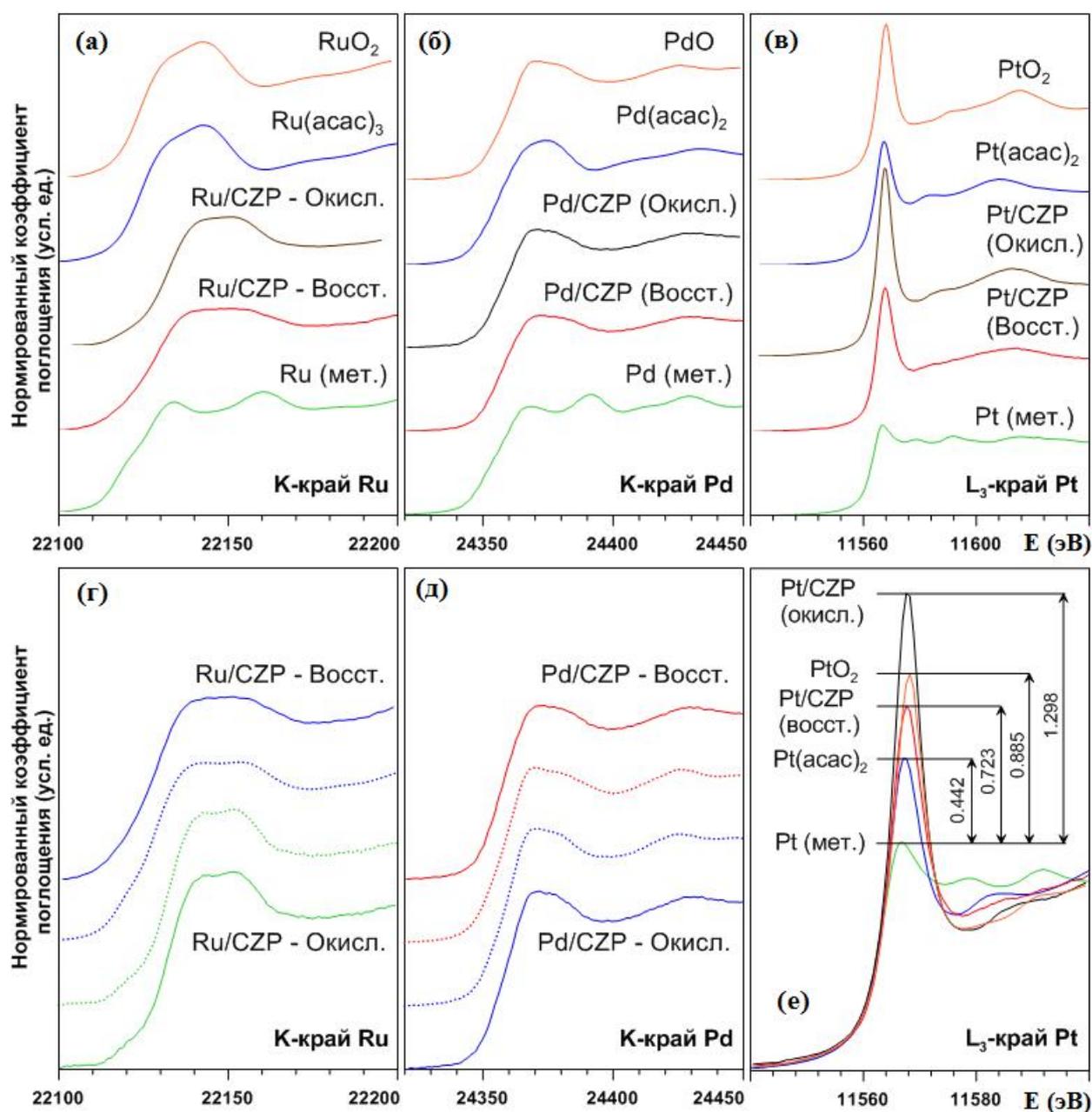


Рис. 38. XANES спектры нанесенных катализаторов 2% Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂: (а) Me = Ru, (б) Me = Pd, (в) Me = Pt; опытные и модельные кривые XANES для Ru-катализаторов (г) и Pd-катализаторов (д); высоты пиков на краю поглощения для Pt-катализаторов и реперных образцов Pt, PtO₂, Pt(acac)₂ (е).

Аппроксимация XANES спектра восстановленного 2% Pd-катализатора при помощи эталонов фольги Pd и PdO (рис.38-б), позволило построить модель экспериментального спектра со среднеквадратичным отклонением 0.019 (рис.38-д). Со-

отношение компонентов в составе линейной комбинации: 19% Pd⁰, 81% Pd²⁺, формальный заряд составляет 1.6, формальная формула PdO_{0.8}. Моделирование окисленной формы 2% Pd-катализатора привело к следующим соотношениям: 4% Pd⁰, 96% Pd²⁺, формальный заряд 1.9, формальная формула PdO_{0.95}. Полученные результаты говорят о том, что восстановление окисленной формы 2% Pd-катализатора протекает в незначительной степени, причем основная масса Pd остается в ионной форме, находящейся в сильном взаимодействии с Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ (структуры ПФВ).

Таблица 8. Валентное состояние нанесенного компонента 2% систем Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂, где Me = Ru, Pd, Pt по данным XANES.

Система	Компонент	Эталон	Мол. %	Форм. Состав
2% Ru (окис.)	Ru ⁰	Ru-фольга	7	RuO _{1.8}
	Ru ³⁺	Ru(асас) ₃	11	
	Ru ⁴⁺	RuO ₂	82	
2% Ru (восст.)	Ru ⁰	Ru-фольга	42	RuO _{1.1}
	Ru ³⁺	Ru(асас) ₃	12	
	Ru ⁴⁺	RuO ₂	46	
2% Pd (окисл.)	Pd ⁰	Pd-фольга	4	PdO _{0.95}
	Pd ²⁺	PdO	96	
2% Pd (восст.)	Pd ⁰	Pd-фольга	19	PdO _{0.8}
	Pd ²⁺	PdO	81	
2% Pt (окисл.)	Pt ⁴⁺	PtO ₂	100	PtO ₂
2% Pt (восст.)	Pt ²⁺	Pt(асас) ₂	37	PtO _{1.6}
	Pt ⁴⁺	PtO ₂	63	

Для определения состояния атомов Pt использовали величину роста пика на краю поглощения, по сравнению с величиной, наблюдаемой для свободного металла [186,187] (рис.38-в). Возрастание максимума в околокраевой области для реперных образцов PtO₂ и Pt(асас)₂ составило 0.44 и 0.88 отн. ед., для восстановленной и окисленной форм 2% Pt-катализатора увеличение высоты пика составляет 0.72 и 1.3, соответственно (рис.38-е). Состояние Pt в восстановленной системе отвечает формальной формуле PtO_{1.6} и отвечает смеси 63% Pt⁴⁺ и 37% Pt²⁺ (полагая отсутствие Pt⁰). Окисленная форма 2% Pt-катализатора демонстрирует пик, превышающий по высоте PtO₂, что может говорить о том, что в составе образца, вероятно, присутствуют более высокие, чем 4+ окисленные состояния Pt.

Аналогично Pd-катализаторам, Pt-катализаторы характеризуются сильным взаимодействием нанесенного компонента с носителем, при этом высокотемпературная обработка в токе водорода приводит к весьма неполному восстановлению ионных форм Pt. Результаты XANES исследования нанесенных систем сведены в [табл. 8](#).

3.3.2. Данные РФЭС исследований.

Для получения дополнительной информации о химическом состоянии нанесенной фазы, а также оценки количества различных форм взаимодействия был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС. Обработка экспериментальных спектров высокого разрешения заключалась в аппроксимации фона линией фона по Ширли, с последующим разложением спектра на комбинацию компонент, представляемых функциями Фогта (комбинация из кривых Гаусса и Лоренца). При аппроксимации экспериментальных спектров для всех компонентов дублетов использовалась одинаковая ширина пика на половине высоты (FWHM). Для устранения эффекта неполной компенсации заряда спектр Pd корректировался по положению $3p_{1/2}$ уровня Zr (346.8 эВ), спектр Pt был скорректирован по линии Zr $3d_{3/2}$ (182.6 эВ), спектр рутения был откорректирован относительно 1s уровня углерода (284.6 эВ). Соотношение различных зарядовых состояний в составе образцов определяли по соотношению площадей соответствующих спин-орбитальных дублетов.

Pt-системы. РФЭС спектры восстановленной и окисленной форм 2% Pt-системы представлены на [рис. 39 \(а\) и \(б\)](#), соответственно. Удовлетворительное описание экспериментальных кривых может быть получено путем разложения спектра на 2 спин-орбитальных дублета ($4f_{7/2}$ - $4f_{5/2}$): 72.7-76.0 и 74.3-77.6 эВ, отвечающих двум валентным состояниям платины – Pt^{2+} и Pt^{4+} , соответственно [[60,74,114,120,121,188,189](#)].

Энергия связи 72.7 эВ превышает энергию, наблюдаемую для $4f_{7/2}$ уровня металлической платины (71.0-71.2 эВ [[188,190](#)]), энергию, формально отвечающую Pt^0 в нанесенных системах Pt/CeO₂ (70.9 эВ [[114,189](#)]), а также энергии со-

стояний Pt^0 и Pt^{2+} в составе объемных твердых растворов $Pt_xCe_{1-x}O_2$ (71.0 и 71.9 эВ, соответственно [60,74]). В тоже время, наблюдаемое значение энергии связи значительно меньше величины, характерной для Pt^{2+} в составе PtO (73.6-73.8 эВ [122]). Таким образом, наблюдаемая энергия связи занимает промежуточное положение между энергиями, отвечающими нуль-валентной и двухвалентной Pt . Состояние с энергией связи в 72.7-72.9 эВ наблюдалось и в нанесенных катализаторах Pt/CeO_2 , исследованных авторами [60,114] и формально отвечает Pt^{2+} .

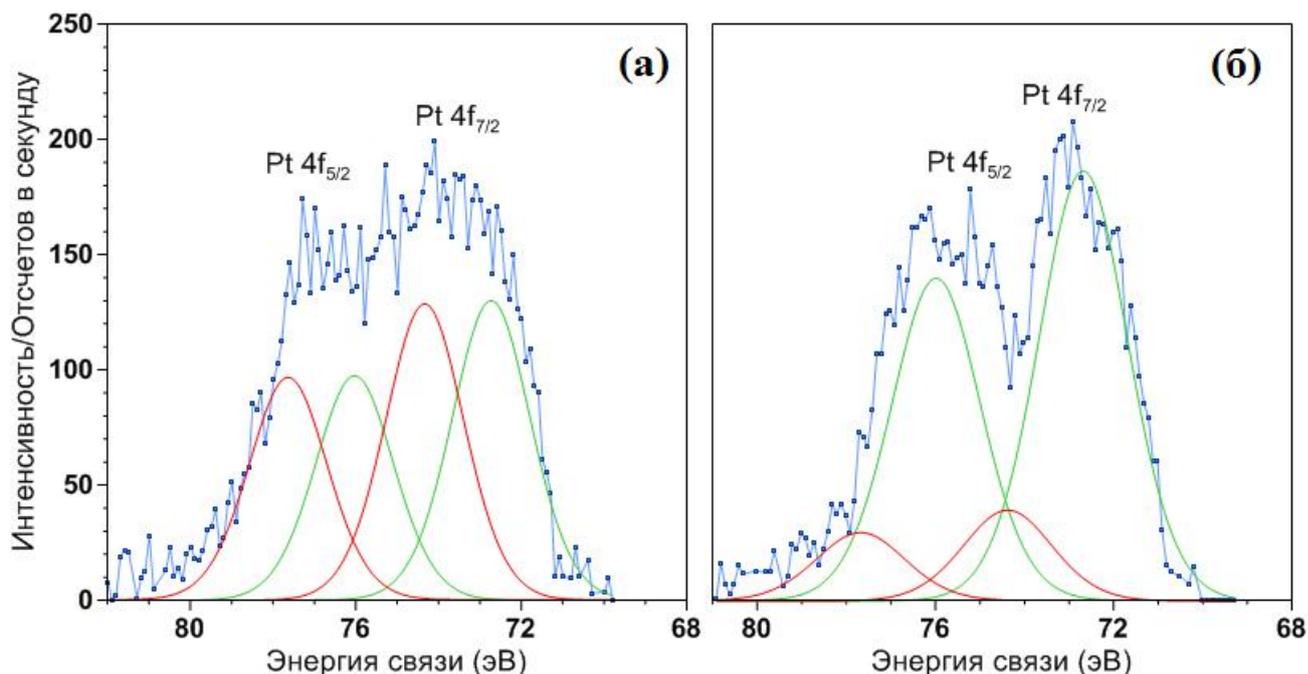


Рис. 39. РФЭ спектры окисленной (а) и восстановленной (б) форм нанесенного катализатора 2% $Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$.

Энергия связи 74.3 эВ, очевидно отвечающая Pt^{4+} , близка к значениям, найденным для катализаторов Pt/CeO_2 (74.3 эВ [114]) и твердого раствора $Pt_xCe_{1-x}O_2$ (74.3-74.5 эВ [60,74]), но несколько меньше величины, характерной для кристаллической фазы PtO_2 (74.6-74.9 эВ [122]). Аналогично энергии связи, формально отвечающей Pt^{2+} , значение, найденное для Pt^{4+} , занимает промежуточное положение между энергиями соответствующих валентных форм в кристаллических оксидах платины (II) и (IV).

Проявление указанных промежуточных энергетических состояний Pt , в экспериментальных РФЭ спектрах окисленной и восстановленной форм 2%-Pt катализатора, является следствием сильного взаимодействия нанесенной фазы с мате-

риалом носителя и отвечает поверхностным окисленным формам сильного взаимодействия (ПОФВ) [191]. Фазы ПОФВ представляют собой твердые растворы $Pt_xCe_{1-x}O_2$ [60,72,74], а также структуры, образованные "адсорбцией" атомов Pt на поверхностных дефектах решетки CeO_2 [63,72,191].

Образование ПОФВ приводит к стабилизации ионных форм платины и препятствует восстановлению при высокотемпературной обработке в токе водорода, в процессе синтеза каталитической системы. Авторами [72] показано, что "адсорбция" атомов Pt решеткой CeO_2 сопровождается значительным падением энергии активации образования кислородных вакансий, что является основой каталитического действия систем, содержащих подобное состояние нанесенной активной фазы. Поверхностные окисленные формы взаимодействия являются активными центрами в низкотемпературном окислении CO [191], в реакции окисления метанола [120,121], реакции конверсии водяного пара (WGS, Water Gas Shift) [123], окислении метана [70] и многих других каталитических реакциях.

Количественная оценка содержания различных форм Pt в составе исследованных 2% катализаторов на основе площадей соответствующих компонент спектра показывает, что окисленная форма Pt-катализатора содержит 51% ПОВФ, содержащих Pt^{2+} , и 49% ПОФВ с состоянием Pt^{4+} . Оценка для восстановленной формы Pt-катализатора говорит о присутствии 83% ПОВФ с Pt^{2+} , и 17% ПОФВ с Pt^{4+} . Найденные соотношения валентных форм позволяют установить соотношение Pt/O, отвечающее формальным формулам $PtO_{1.5}$ (окисленная система) и $PtO_{1.2}$ (восстановленная система). Полученные соотношения несколько отличны от данных, полученных по методу XANES (PtO_2 и $PtO_{1.6}$, соответственно, см. табл. 8), что связано с протеканием фотоиндуцированного восстановления Pt при проведении РФЭС исследований.

Pd-системы. РФЭ спектры восстановленной и окисленной форм 2% Pd-катализатора представлены на рис. 40 (а) и (б), соответственно. Наблюдаемый спектр включает в себя два четких пика спин-орбитальных компонент $Zr_{1/2}$ и $Zr_{3/2}$ атомов Zr, центрированных на энергиях связи 333.1 и 346.8 эВ [190]. Незначительное различие между интенсивностью до и после серии Zr Zr позволило ис-

пользовать линейную функцию для аппроксимации линии фона. Для хорошего моделирования экспериментальной кривой использовалось 6 пиков, образующих 3 спин-орбитальных дублета, отвечающих 3p уровням Zr, и двум валентным формам Pd.

Компоненты с энергией связи 335.9 - 341.4 эВ в составе восстановленной формы 2% Pd-катализатора формально соответствуют $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровням нульвалентного Pd. Наблюдаемые энергии связи несколько выше энергии связи в металлическом Pd (335.3 эВ [64,116,190,192]), но ниже энергии, характерной для кристаллического PdO (336.5 – 336.8 эВ [46,64,66,192]).

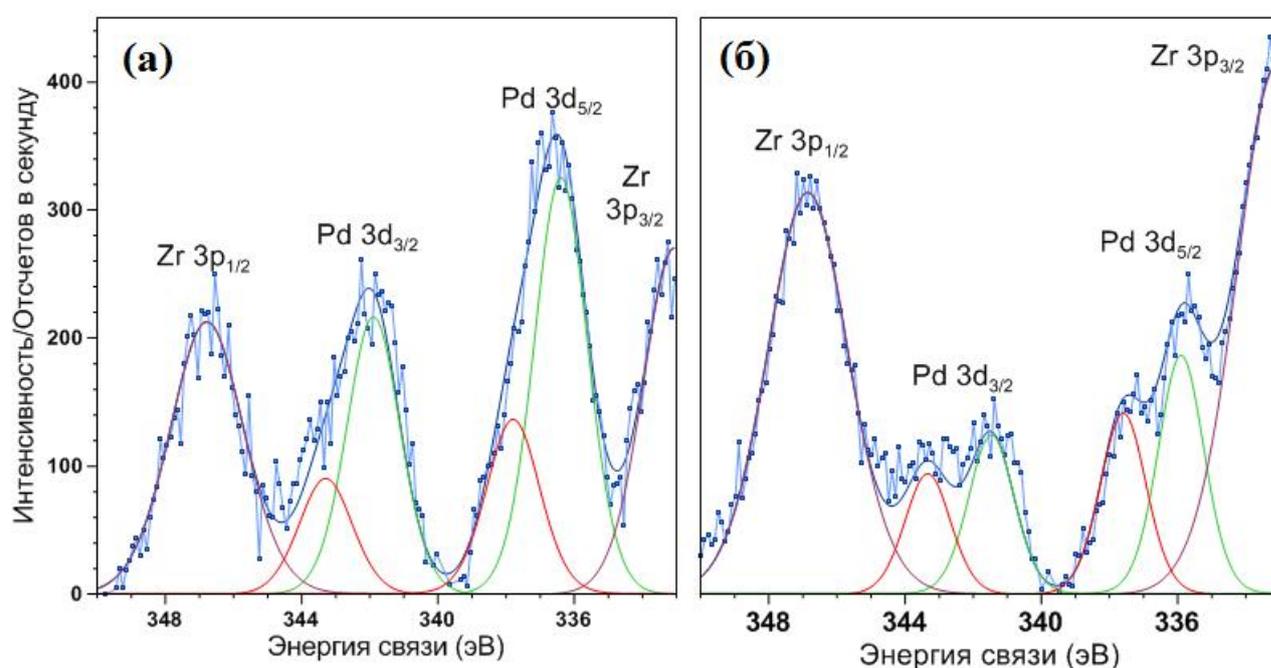


Рис. 40. РФЭ спектры окисленной (а) и восстановленной (б) форм нанесенного катализатора 2% Pd/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂.

Подобное энергетическое состояние, промежуточное между чистым металлом и оксидом Pd (II), весьма характерно для катализаторов Pd/CeO₂ и отмечалось в работах авторов [61,64, 116,191]. Отсутствие нанесенных частиц Pd на снимках ПЭМ, отмеченное авторами [64,66,191] и автором настоящей работы [106], а также отсутствие координационной сферы Pd-Pd на спектрах EXAFS [66,106,191], позволяют говорить о том, что данное состояние является поверхностной восстановленной формой взаимодействия (ПВФВ) Pd с материалом носителя [64,191].

Моделирование адсорбции Pd поверхностью CeO₂ [65,70], а также исследования авторов [64,191] показали, что ПФВ представляют собой продукт “адсорбции” атомов Pd поверхностью CeO₂ с образованием атомно-диспергированного палладия или двумерных кластеров, образованных подобными структурами. Было отмечено, что подобные структуры играют важную роль в окислении СО [64,191] и являются активными центрами в реакции разложения метанола [116].

Компоненты с энергией связи 336.4 – 341.9 эВ в составе окисленной формы 2% Pd-катализатора близки к энергии, характерной для кристаллической фазы PdO (336.5 – 336.8 эВ) и отвечают энергии состояния Pd²⁺ в катализаторе 2%Pd/CeO₂, приведенной в работе [62]. Компоненты с энергиями связи 337.6 – 343.3 эВ и 337.8 – 343.5 эВ в составе восстановленной и окисленной форм 2% Pd-катализаторов могут быть отнесены к 3d_{5/2} и 3d_{3/2} уровням состояния Pd²⁺. Аналогично состоянию, формально отвечающему Pd⁰, найденная энергия связи оказывается выше, чем у кристаллической фазы PdO (336.5 – 336.8 эВ [64,66,116,192,193]), но ниже энергии связи в оксиде PdO₂ (337.9 – 338.1 эВ [192]), что указывает на сильное взаимодействие между нанесенной фазой катализатора и носителем.

Состояние с энергией связи 337.6 эВ в составе катализаторов Pd/CeO₂ отмечалось многими авторами [64,66,116,191] и отвечает поверхностной окисленной форме взаимодействия (ПОФВ) с поверхностью носителя, образованной “адсорбцией” атомов Pd на поверхностных дефектах решетки CeO₂ [70,191]. Следует отметить, что энергии связи 337.6 эВ, найденные для исследованных Pd-катализаторов, близки к энергиям, наблюдаемым для состояния Pd²⁺ в составе объемных твердых растворов Pd_xCe_{1-x}O₂, полученных методом сжигания (337.9 – 338.0 эВ [60,62]), что служит убедительным доказательством присутствия поверхностных твердых растворов (фаз ПОФВ). Различие в энергии связи указанного состояния в окисленной и восстановленной формах 2% Pd-катализаторов, по видимому, связано с некоторым ослаблением взаимодействия в процессе восстановления системы, что говорит о том, что оксидные формы Pd проявляют большую склонность к формированию структур взаимодействия с поверхностью CeO₂.

Количественная оценка содержания валентных форм Pd в составе исследованных 2% нанесенных катализаторов показывает, что окисленная форма Pd-катализатора содержит 70% PdO и 30% ПОФВ, содержащей Pd²⁺. Оценка состава восстановленного Pd-катализатора указывает на присутствие 57% ПВФВ, содержащей Pd⁰, и 43% ПОФВ с Pd²⁺. Установленные соотношения между валентными формами Pd отвечают формальным формулам PdO_{1.0} (окисленная система) и PdO_{0.43} (восстановленная система). Соотношение, найденное для окисленной системы, хорошо согласуется с данными XANES (PdO_{0.95}, см. табл. 8), в то время как восстановленная система оказывается восстановленной значительно глубже, чем по данным XANES спектроскопии (отвечающим формальной формуле PdO_{0.8}, см. табл. 8). Наличие такого несоответствия может быть связано с сильным фотоиндуцированным восстановлением исследованного образца, либо ввиду иного зарядового состояния Pd в составе ПВФВ. Принятие формального заряда Pd равного 1 вместо 0 в составе ПВФВ (335.9 эВ) приводит к формальной формуле PdO_{0.7}, находящейся в лучшем согласии с данными XANES исследований.

Ru-системы. РФЭ спектры восстановленной и окисленной форм 2% Ru-катализатора представлены на рис. 41 (а) и (б), соответственно. Экспериментальный спектр 3d уровней Ru осложнен наложением 4s уровня Ce и 1s уровня углерода и может быть воспроизведен с помощью разложения на 8 пиков, отвечающих атомам C и Ce, а также трем парам спин-орбитальных компонент, отвечающих валентным формам атомов Ru.

Компоненты с энергией связи 280.8 – 284.9 эВ в составе окисленной и 281.0 – 285.2 эВ в составе восстановленной форм 2% Ru-катализатора, хорошо соответствуют значениям, характерным для 3d_{5/2} и 3d_{3/2} уровней Ru⁴⁺ в составе RuO₂ (280.7 – 281.0 эВ [194-197]). Хорошее согласие энергий связи говорит о том, что компонент отвечает кристаллической фазе RuO₂, не находящейся в сильном взаимодействии с носителем. Присутствие RuO₂ и других окисленных состояний Ru подтверждается данными XANES (см. 3.3.1), но не обнаруживается при ПЭМ исследовании указанных образцов (см. 3.2.3), что может быть связано с близким значением электронной оптической плотности RuO₂ и материала носителя.

Орбитальный дублет с энергиями связи в 279.8 - 284.0 эВ в составе восстановленного образца катализатора соответствует $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровням металлического Ru (279.4 – 280.0 эВ [190,194,196-198]). Экспериментальная величина энергии спин-орбитального расщепления составляет 4.17 эВ и согласуется с данными других исследований [197]. Совпадение энергии связи с энергией чистого металла говорит о том, что металлический рутений находится в виде металлических наночастиц, не проявляющих сильного взаимодействия с материалом носителя. Вывод о присутствии наночастиц металлического рутения находит подтверждение в данных XANES и снимках ПЭМ.

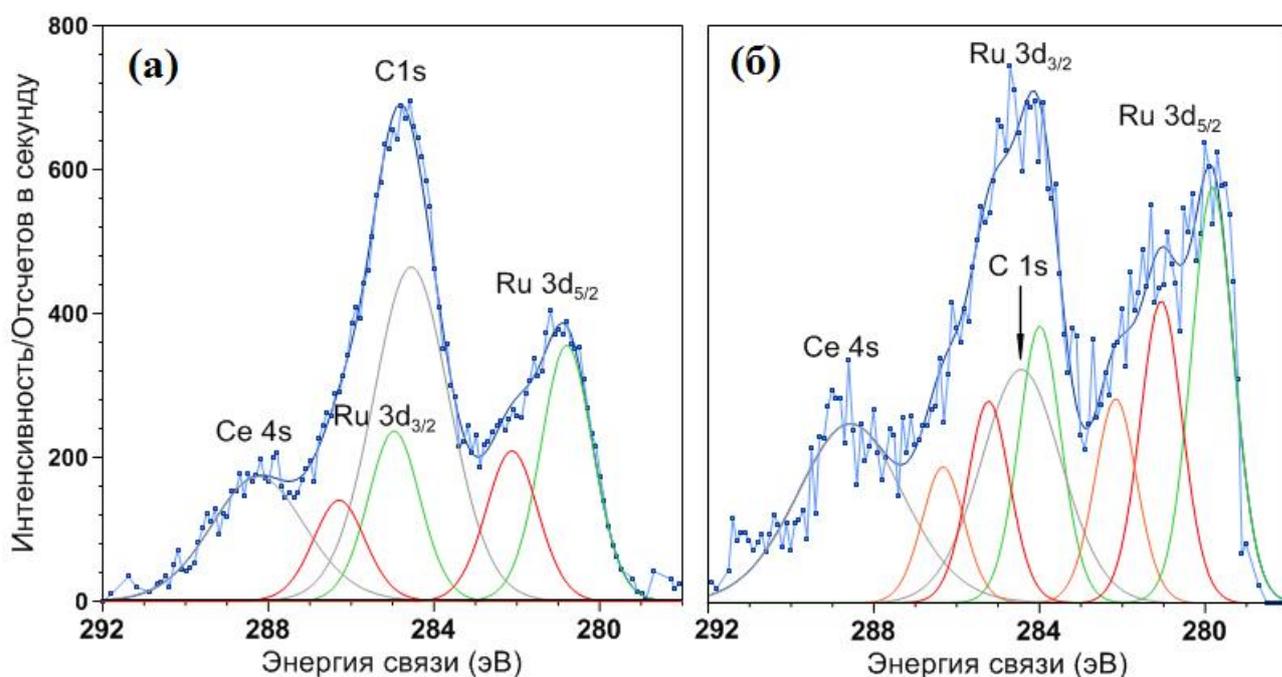


Рис. 41. РФЭ спектры окисленной (а) восстановленной (б) форм нанесенного катализатора 2% Ru/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂.

Спин-орбитальные компоненты с энергией связи 282.1 – 286.4 эВ, наблюдаемые в составе окисленной и восстановленной формы катализатора, могут быть поставлены в соответствие состояниям Ru³⁺ (282.3 эВ [198]), либо Ru⁶⁺ (282.5 – 282.7 эВ [194-196]). Присутствие формы Ru⁶⁺, однако, маловероятно из химических соображений. Ru (VI) обладает ярко выраженными окислительными свойствами, легко восстанавливается под действием относительно слабых восстановителей и едва ли мог сохраниться после восстановительной обработки катализатора в токе H₂ (4 ч 500°C). Следует отметить, что данные моделирования адсорбции Ru

на (111) грани CeO_2 [84] демонстрировали протекание процесса переноса заряда с восстановлением ионов Ce^{4+} и образованием ионов Ru^{3+} . Учет этого обстоятельства и данных XANES, указывающих на наличие Ru^{3+} , позволяют связать наблюдаемую энергию связи с поверхностной окисленной формой взаимодействия (ПОФВ), содержащей Ru^{3+} .

Наблюдение этой формы в составе восстановленного образца говорит о достаточно высокой стабильности формы ПОФВ, не претерпевшей восстановления при термической обработке в токе H_2 . Следует отметить, что энергия связи наблюдаемой формы ПОФВ не соответствует энергии связи 281.4 эВ, наблюдавшейся в истинных твердых растворах Ru в CeO_2 , исследованных в работе [82], и говорит о том, что наблюдаемая форма ПОФВ не относится к твердому раствору и, вероятно, является “адсорбционной” структурой, описанной в [84]. Вывод о наличии ПОФВ согласуется с данными структурного моделирования системы Ru/ CeO_2 автора [84] и отвечает наблюдениям авторов работ [67,79-81], указывавших на формирование связей Ce-O-Ru.

Таблица 9. Энергетические уровни катализаторов 2% Me/ $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$.

Система	Компонент	$E_{\text{св}}$ (эВ)	FWHM	Содержание (%)	Форм. состав.
2% Ru (окисл.)	Ru^{4+} (RuO_2)	280.8-284.9	1.48	62.9	$\text{RuO}_{1.8}$
	Ru^{3+} (ПОФВ)	282.1-286.3	1.48	37.1	
2% Ru (восст.)	Ru^0 (мет.)	279.8-284.0	1.19	45.0	$\text{RuO}_{1.0}$
	Ru^{3+} (ПОФВ)	282.1-286.3	1.19	22.2	
	Ru^{4+} (RuO_2)	281.0-285.2	1.19	32.8	
2% Pd (окисл.)	Pd^{2+} (PdO)	336.4-341.9	1.84	70.5	$\text{PdO}_{1.0}$
	Pd^{2+} (ПОФВ)	337.8-343.3	1.84	29.5	
2% Pd (восст.)	Pd^0 (ПВФВ)	335.9-341.4	1.58	56.8	$\text{PdO}_{0.43}$
	Pd^{2+} (ПОФВ)	337.6-343.3	1.58	43.2	
2% Pt (окисл.)	Pt^{2+} (ПОФВ)	72.7-76.0	2.23	51.1	$\text{PtO}_{1.5}$
	Pt^{4+} (ПОФВ)	74.3-77.6	2.23	48.9	
2% Pt (восст.)	Pt^{2+} (ПОФВ)	72.7-76.0	2.36	82.5	$\text{PtO}_{1.2}$
	Pt^{4+} (ПОФВ)	74.4-77.7	2.36	17.5	

Количественный анализ РФЭ спектров 2% Ru-катализаторов показал хорошее согласие с данными XANES исследования. Данные моделирования позволяют установить следующий состав окисленной формы Ru-катализатора: 63% Ru^{4+} (RuO_2 , 280.8 эВ), 37% Ru^{3+} (ПОФВ, 282.1 эВ), формальный заряд Ru составляет

3.6, формальная формула $\text{RuO}_{1.8}$, что находится в полном соответствии с данными XANES (3.6 и $\text{RuO}_{1.8}$ соответственно, см. табл. 8). Состав восстановленной формы 2% Ru-катализатора: 45% Ru^0 (металл, 279.8 эВ), 33% Ru^{4+} (RuO_2 , 281.0 эВ), 22% Ru^{3+} (ПОФВ, 282.1 эВ). Формальный заряд атомов Ru ~ 2.0 , формальная формула $\text{RuO}_{1.0}$ (XANES: 2.2, $\text{RuO}_{1.1}$, см. табл. 8). Найденные соотношения указывают на присутствие фотоиндуцированного восстановления образцов, протекающего, однако, значительно слабее, чем у Pt и Pd.

Результаты моделирования РФЭ спектров всех исследованных систем сведены в табл. 9.

3.3.3. Выводы по химическому состоянию нанесенных металлов.

Анализ полученных РФЭС спектров окисленных и восстановленных нанесенных систем показал присутствие спин-орбитальных дублетов, обладающих необычными значениями энергии связи, принимающими промежуточное значение между энергиями, отвечающими различным валентным формам в составе эталонных образцов металлов и их оксидов. Изменение характерной энергии связи говорит об образовании особых поверхностных форм взаимодействия (ПФВ) с носителем. Количественная оценка состава поверхностного слоя на содержание подобных структур, говорит о том, что весь нанесенный компонент в составе окисленного Pt-катализатора находится в виде структур взаимодействия с материалом носителя, в то время, как соответствующие Pd- и Ru-катализаторы содержат как эти структуры, так и кристаллические оксиды PdO и RuO_2 . Обработка водородом во всех случаях приводит к восстановлению нанесенной фазы, протекающему, однако, весьма неполно: большая часть Pt и Pd, а также значительная часть Ru сохраняют структуру ПФВ и окисленное состояние.

Интересно отметить, что восстановление Pd-катализаторов приводит к увеличению содержания структур взаимодействия и отвечает классическому механизму взаимодействия SMSI (Strong Metal – Support Interaction [43]), обнаруженному во множестве нанесенных систем на основе носителя с переменной валентностью. Восстановление Pt-катализатора не приводит к изменению содержания по-

верхностных фаз взаимодействия (ПФВ) с носителем, изменяется лишь зарядовый состав последних, а формы ПФВ Ru-катализаторов оказываются менее стабильными и претерпевают частичное восстановление до металлических наночастиц.

Проведенная количественная оценка содержания различных химических форм Pd, Ru и Pt в составе исследованных систем подтверждает выводы XANES исследований, указавших на наличие большого количества ионных форм платиновых металлов (см. 3.3.1). Наличие различий в количественной оценке XANES и метода РФЭС, указывает на хорошо известный факт протекания фотоиндуцированного восстановления некоторых соединений платиновых металлов под действием рентгеновских лучей. Несмотря на указанные различия, результаты XANES и РФЭС измерений находятся в качественном согласии друг с другом и позволяют установить повышение содержания и устойчивости ионных форм от Ru к Pt, что говорит об усилении взаимодействия в ряду $Ru < Pd < Pt$.

Несмотря на ряд важных сведений, полученных из данных РФЭС, последние все же являются косвенным доказательством особого состояния нанесенного компонента, а также не несут информации о конкретном виде образуемых структур взаимодействия. Для подтверждения выводов РФЭС о наличии большого числа форм сильного взаимодействия был использован метод EXAFS, позволяющий установить локальное окружение у нанесенных атомов Pd, Ru и Pt.

3.4. Исследование локального окружения атомов платиновых металлов.

Протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) позволяет получить информацию о строении локального атомного кластера в окрестности нескольких координационных сфер около исследуемого атома. Использование метода преобразование Фурье позволяет устанавливать связь между структурой спектра и распределением атомной плотности, т.е. зависимость величины электронной плотности от расстояния до рассматриваемого атома (см. например, рис. 42). Кривая EXAFS демонстрирует распределение электронной плотности с расстоянием, но она не дает представления о типе атомов, расположенных на дистанциях, отвечающих максимумам спектра. Для установления раз-

личий в типе атомов отражателей используются различия в поведении легких и тяжелых ядер при изменении степени весовой функции, использованной перед проведением преобразования Фурье. На практике это сводится к получению двумерных карт, называемых Вейвлет-преобразованием (см., например, [рис. 43](#)), по первой координатной оси которых, как и в EXAFS спектре, отложено расстояние от центрального атома, по другой оси отложена степень весовой функции, использованной при преобразовании Фурье. График Вейвлет-трансформанты, во многих случаях, позволяет установить различие в атомном номере атомов отражателей (см., например, [рис. 43-в](#)).

В данном разделе работы представлены результаты EXAFS исследования окисленных и восстановленных форм катализаторов 2% (Ru,Pd,Pt)/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂, имевших своей целью получение непосредственных доказательств присутствия структур ПФВ, образованных за счет сильного взаимодействия между нанесенной фазой и материалом носителя, и при возможности, определение ряда их характерных параметров.

3.4.1. EXAFS исследование системы 2%Ru/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂.

Восстановленная форма. Анализ EXAFS спектра для восстановленного 2% Ru-катализатора показывает, что образец содержит как металлический рутений, так и его оксидные производные, что выражается в наличии характерных координационных сфер, соответствующих эталонным образцам Ru и RuO₂ ([рис. 42](#)). К аналогичному выводу приводит рассмотрение вейвлет-карты данной системы, позволяющей выделить сильный вклад металлического рутения и слабый вклад оксидной сферы ([рис. 43-а](#)). Присутствие оксидных производных Ru в восстановленных катализаторах вида Ru/CeO₂ согласуется с данными РФЭС и XANES исследований (см. [3.3.1](#) и [3.3.2](#)) и отмечалось также авторами работ [[67,81](#)]. Результаты моделирования структурных параметров приведены в [табл. 10](#). Межатомные расстояния, найденные при моделировании, находятся в хорошем согласии с данными других авторов. Так, длины связей Ru-O и Ru-Ru в катализаторе Ru/CeO₂, исследованном автором [[81](#)] составляют 2.0 и 2.67Å, соответственно, а исследова-

ние катализатора $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ [199] дало длины связей Ru-O и Ru-O-Ru в 2.01 и 3.57Å.

Координационное число оболочки Ru-O составляет чуть менее 1/2 от КЧ=6, характерного для октаэдрического окружения атома Ru в составе RuO_2 [200]. В тоже время, координационное число сферы Ru-Ru, составляет лишь ~1/3 от значения, характерного для ГПУ упаковки (КЧ=12). Найденные значения координационных чисел, позволяют вычислить соотношение $\text{Ru} : \text{RuO}_2 = (3.8/12) : (2.6/6) = 0.73$, что отвечает ~42% Ru, ~58% RuO_2 и находится в отличном согласии с данными XANES и РФЭС исследований (см. табл. 8 и табл. 9).

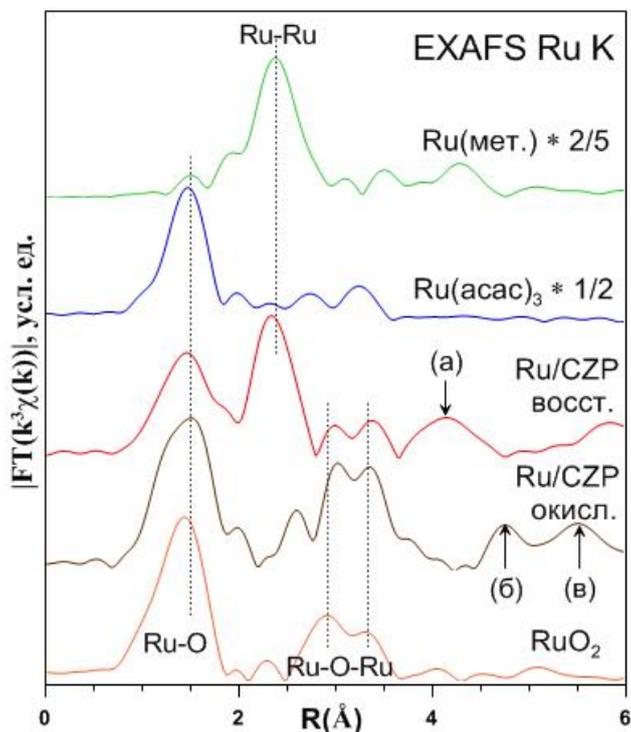


Рис. 42. EXAFS спектры окисленной и восстановленной форм нанесенной 2% Ru-катализатора и спектры эталонных образцов фольги Ru, $\text{Ru}(\text{acac})_3$ и RuO_2 .

Таблица 10. Структурные параметры, полученные при моделировании функции EXAFS для восстановленной формы Ru-катализатора.

Путь	N	R(Å)	σ^2 (Å ²)
Ru-Ru	3.8	2.69	0.0044
Ru-O	2.6	1.99	0.0025
Ru...O...Ru	2.0	3.51	0.0061

Несмотря на хорошее согласие с данными других исследований, использованная модель все же не является точной, из-за отсутствия учета вкладов структур взаимодействия с носителем (ПОФВ). Относительная зашумленность экспериментального EXAFS спектра в области больших значений волнового вектора (~10-12Å⁻¹) не позволяет произвести хорошего моделирования вкладов на расстояниях выше 3Å, отвечающих длинам связи Ce-O-Ru (~3.1-3.4Å, по сумме соответствующих ионных радиусов), расстояний, отвечающих твердым растворам Ru

в CeO_2 (~ 3.7 и 5.4\AA) и вкладов других упорядоченных структур взаимодействия металл-носитель. Тем не менее, тщательное рассмотрение экспериментальной кривой позволяет указать на наличие последних.

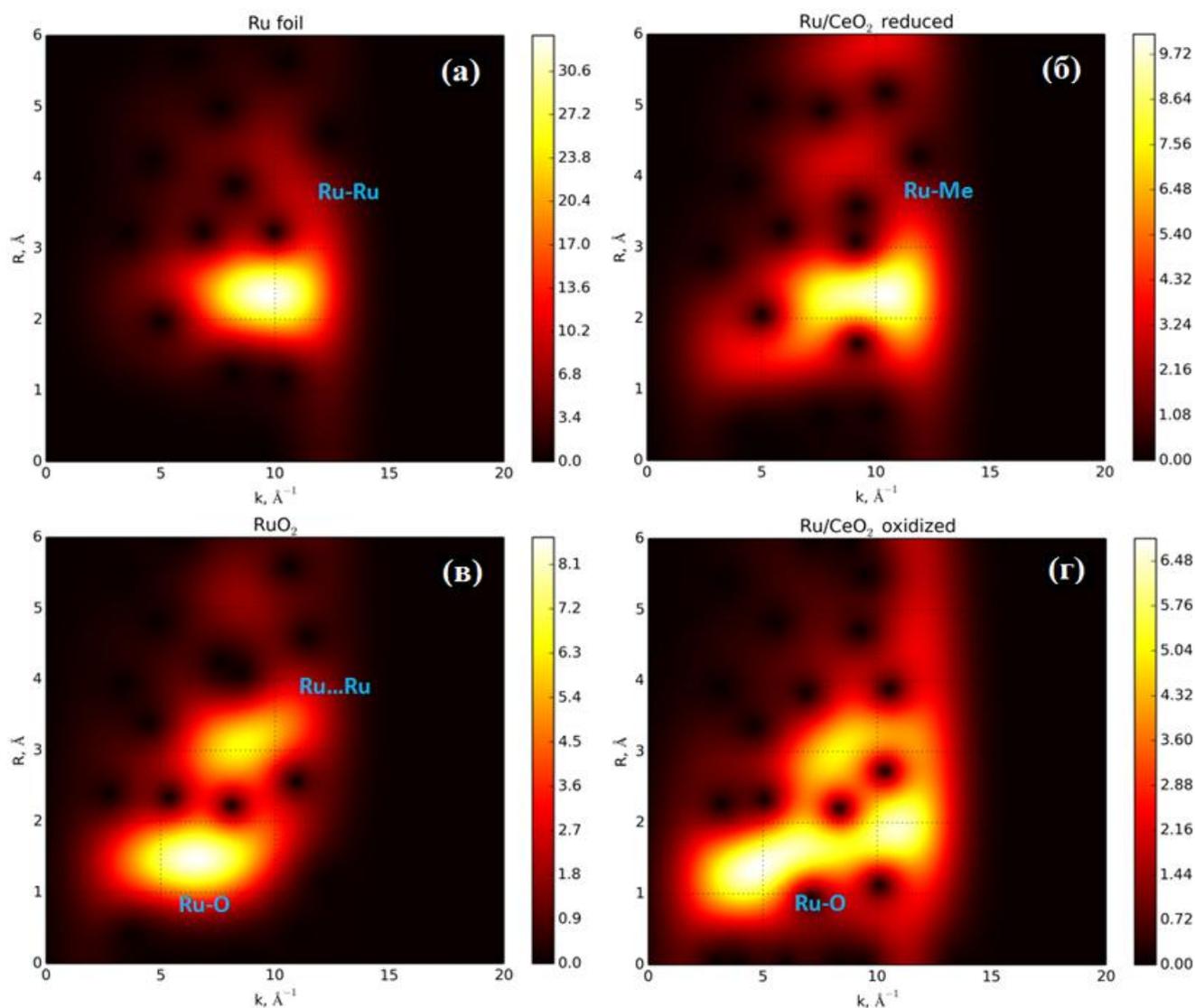


Рис. 43. Вейвлет-преобразование EXAFS спектров эталонов металлического Ru (а), кристаллической RuO_2 (в), а также вейвлет-карты восстановленной (б) и окисленной (г) форм 2% Ru-катализатора. Область преобразования $2\text{-}12\text{\AA}^{-1}$.

Так, например, форма максимумов на $\sim 3.1\text{-}3.5\text{\AA}$ (расстояние Ru-O-Ru) несколько отлична от формы, характерной для эталона RuO_2 , а в области выше 3.7\AA наблюдается заметный максимум, не характерный ни для последней, ни для металлического Ru (положение (а) рис. 42). Слабый максимум на этом расстоянии отмечается и на вейвлет-карте исследованной системы ($\sim 4\text{\AA}$, $5\text{-}10\text{\AA}^{-1}$, рис. 43-а).

Следует отметить, что подобные особенности спектра могут быть объяснены присутствием связей Ce-O-Ru и других структурных элементов в фазах взаимодействия, наличие которых предполагалось множеством авторов [67,79-82] и соответствует результатам РФЭС спектроскопии, но не может быть строго доказано на основании EXAFS спектров доступного качества.

Окисленная форма. Анализ EXAFS спектра (рис. 42) и соответствующей вейвлет-карты окисленной формы 2% Ru-катализатора (рис. 43-б), указывает на наличие тех же форм рутения, что и в составе восстановленной формы, но находящихся в иной пропорции друг с другом. В противоположность восстановленной форме, на спектрах доминирует вклад оксидной формы рутения и координационной оболочки Ru-O. Результаты моделирования для окисленной формы Ru-катализатора представлены в табл. 11.

Таблица 11. Структурные параметры, полученные при моделировании функции EXAFS для окисленной формы Ru-катализатора.

Путь	N	R(Å)	σ^2 (Å ²)
Ru-Ru	1.1	2.76	0.0042
Ru-O	3.5	2.02	0.0016
Ru...O...Ru	3.1	3.24	0.0042

Межатомные расстояния, найденные в результате моделирования, соответствуют полученным для восстановленного Ru-катализатора, но говорят о более высоком содержании оксидной формы Ru, что выражается в заметном увеличении координационных чисел для сфер Ru-O и Ru-O-Ru, при снижении КЧ сферы Ru-Ru. Координационное число окисленной формы (Ru-O) составляет примерно 7/12 от величины для RuO₂, в то время как координационное число металлической фазы составляет не более 1/6 от величины для ГПУ структуры рутения. Найденное соотношение соответствующих координационных чисел отвечает 12% Ru и 88% RuO₂ и хорошо согласуется с результатами XANES и РФЭС исследования (см. 3.3.1 и 3.3.2).

Аналогично восстановленному Ru-катализатору, на кривой EXAFS и вейвлет-карте окисленного катализатора в области выше 3.7Å наблюдаются особенно-

сти, не характерные для эталонов Ru и RuO₂ (рис. 42 позиции (б) и (в)), что также указывает на более сложный структурный состав исследованной системы и говорит о присутствии структур, связанных с взаимодействием металл-носитель.

3.4.2. EXAFS исследование системы 2%Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂.

Восстановленная форма. Анализ EXAFS спектра для восстановленной формы 2% Pt-катализатора указывает на присутствие, в основном, оксидной формы платины, при почти полном отсутствии вклада металлической формы (рис. 44). Вейвлет-карта указанного катализатора (рис. 45-а) подтверждает наличие большого количества оксидной формы платины (максимум оболочки Pt-O), однако, содержит указание на возможность присутствия следов упорядоченных структур, на расстояниях, превышающих 2 Å (размытые максимумы ~12Å⁻¹, 2.6-2.7 Å и ~12Å⁻¹, 4.3-5.5 Å).

Окисленное состояние платины подтверждает данные РФЭС и XANES спектроскопии (смотри 3.3.1 и 3.3.2), и согласуется с данными исследований катализатора Pt/CeO₂, проведенных авторами [67,75,77]. Результаты моделирования структурных параметров приведены в табл. 12.

Таблица 12. Структурные параметры, полученные при моделировании функции EXAFS для восстановленной формы Pt-катализатора.

Путь	N	R(Å)	σ ² (Å ²)
Pt-O	3.5	2.02	0.0026

Результаты моделирования говорят о необычной структуре окружения атомов платины. Так, координационное число оболочки Pt-O оказывается меньшим,

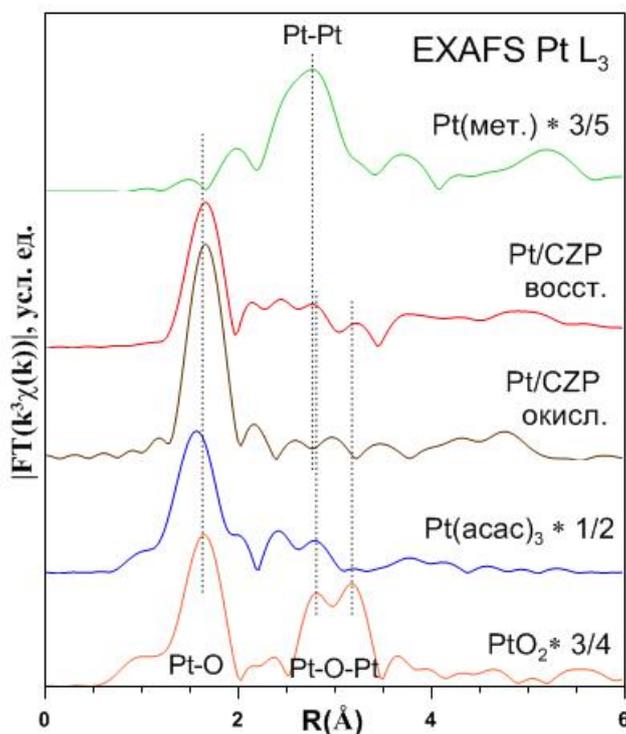


Рис. 44. EXAFS спектры окисленной и восстановленной форм нанесенной 2% Pt-системы и спектры эталонных образцов фольги Pt, Pt(acac)₂ и PtO₂.

чем у оксидов Pt (II) и Pt(IV) с КЧ=4 и 6, соответственно [201], а кривая EXAFS не содержит максимумов на расстоянии близком к 3\AA , отвечающим оболочке Pt-O-Pt в составе упомянутых оксидов.

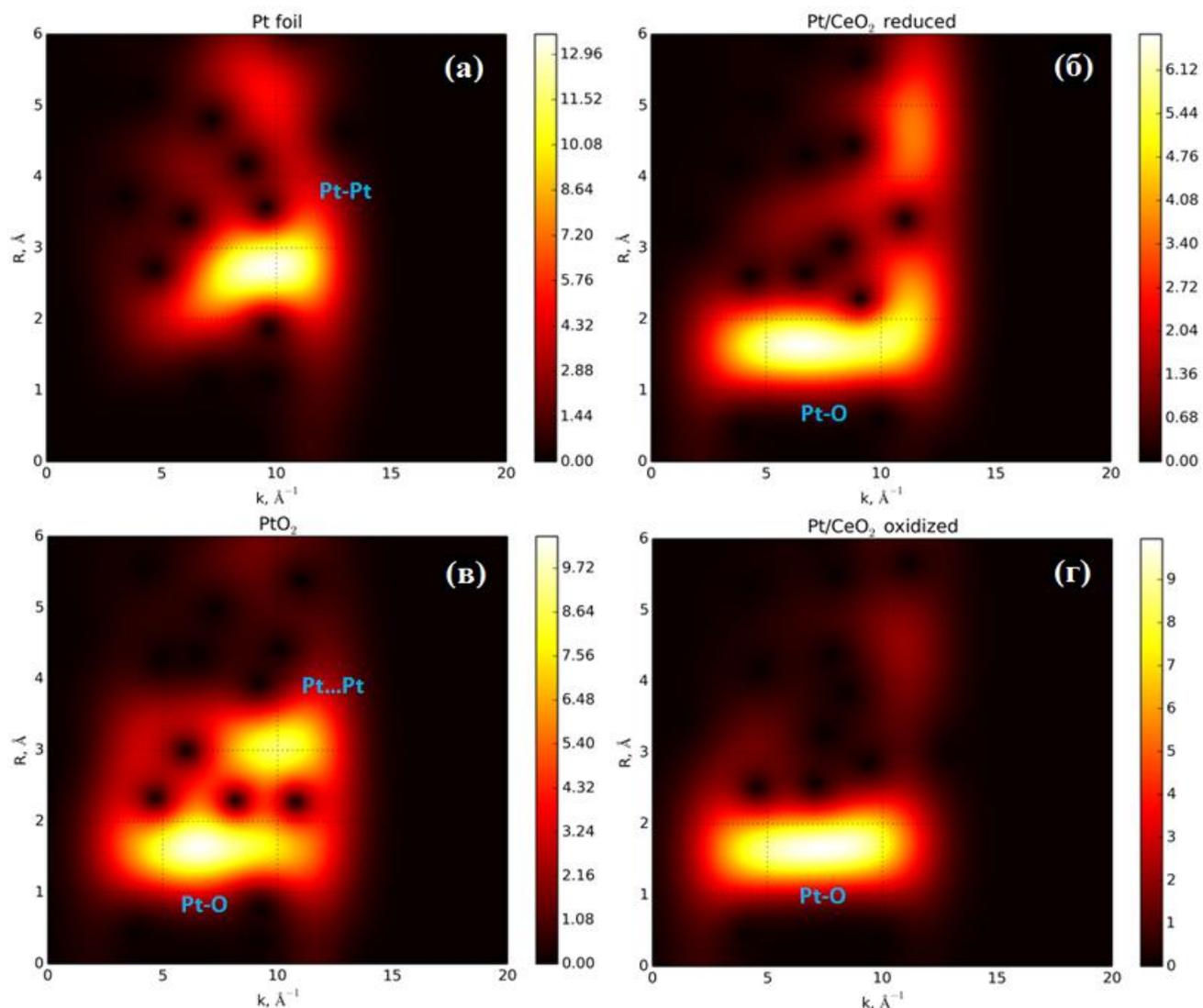


Рис. 45. Вейвлет-преобразование EXAFS спектров эталонов металлической Pt (а), кристаллической PtO₂ (в), а также вейвлет-карты восстановленной (б) и окисленной (г) форм 2% Pt-катализатора. Область преобразования $2-12\text{\AA}^{-1}$.

Отсутствие выраженной координации на дальних расстояниях может указывать на структурный беспорядок исследованной системы и/или деструктивную интерференцию вкладов оболочек на расстояниях, превышающих длину связи Pt-O. Деструктивная интерференция возможна при небольшой разнице в расстояниях вкладов, приходящих в противофазе ($\sim 0.2-0.3\text{\AA}$), и может быть объяснена взаимным погашением вклада оболочек Pt-O-Pt оксидов Pt и оболочек Ce-O-Pt, отве-

чающих структурам взаимодействия с носителем (~ 3.15 и $\sim 3.3 \text{ \AA}$, соответственно [74]), предположенных авторами [60,67,72,74,75, 77].

Таким образом, несмотря на то, что экспериментальные спектры не дают возможности доказать присутствие структур взаимодействия металл-носитель непосредственно, общий вид экспериментальных спектров и координационное число оболочки Pt-O убедительно указывают на присутствие различных структур, не отвечающих обычным оксидам Pt.

Окисленная форма. Анализ EXAFS спектра (рис. 44), говорит об аналогии состава окисленной формы Pt-катализатора и восстановленной формы, описанной выше. Кривая EXAFS имеет заметно более интенсивный максимум оболочки Pt-O, а вейвлет-карта (рис. 45-б) указывает на то, что координация на дальней дистанции выражена еще слабее, чем в восстановленной форме. Результаты моделирования для окисленного 2% Pt-катализатора представлены в табл. 13.

Таблица 13. Структурные параметры, полученные при моделировании функции EXAFS для окисленной формы Pt-катализатора.

Путь	N	R(Å)	σ^2 (Å ²)
Pt-O	5.8	2.02	0.0025

Результаты моделирования говорят о том, что атомы платины имеют 6 ближайших атомов кислорода и находятся в валентном состоянии Pt (IV), что отвечает PtO₂ [201]. Следует отметить, что EXAFS спектр содержит ряд слабых максимумов на расстояниях, превышающих длину связи Pt-O. Так, на расстояниях около ~ 3.7 и 5.4 \AA (отвечающих контактам Ce-Ce в решетке носителя) имеются небольшие максимумы, отсутствующие на спектрах Pt и PtO₂, вероятно, указывающие на присутствие твердого раствора Pt_xCe_{1-x}O₂, обнаруженного авторами [60,74]. Полученные результаты находятся в соответствии с результатами XANES и РФЭС исследований.

3.4.3. EXAFS исследование системы 2%Pd/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂.

Восстановленная форма. EXAFS кривая восстановленной формы 2% Pd-катализатора представлена на рис. 46. На первый взгляд, максимумы эксперимен-

тальной кривой и данные вейвлет-карты (рис. 47-а) говорят о наличии значительного количества оксидной формы Pd, а также некоторого количества свободного (не находящегося во взаимодействии с носителем) металла. Для уточнения межатомных расстояний и координационных чисел наблюдаемых максимумов производилось моделирование экспериментального спектра, результаты которого приведены в табл. 14.

Данные моделирования восстановленного 2% Pd-катализатора указывают на ряд интересных особенностей, позволяющих предположить наличие структур взаимодействия с носителем. Первой необычной особенностью исследованной системы является наличие двух характерных расстояний Pd-O, очевидно, отвечающих различным типам пространственных структур нанесенной оксидной фазы. На первый взгляд, первое наблюдаемое расстояние с КЧ=4 находится в хорошем соответствии со структурой локального окружения Pd в составе PdO [202], однако,

данные РФЭ спектроскопии, демонстрирующие необычную энергию связи, формально отвечающую Pd²⁺, позволяют предположить, что наблюдаемая оболочка относится к поверхностной окисленной форме взаимодействия (ПОФВ) [191]. Очевидным доказательством наличия последней является и присутствие второй компоненты Pd-O, не отвечающей известным оксидам Pd.

Другой нестандартной особенностью исследованного катализатора является необычный контакт Pd-Pd, превышающий по длине межатомное расстояние, характерное для металлического палладия (2.75Å [202]), а на РФЭ спектре катализатора наблюдается необычное значение энергии связи, формально отвечающее Pd⁰.

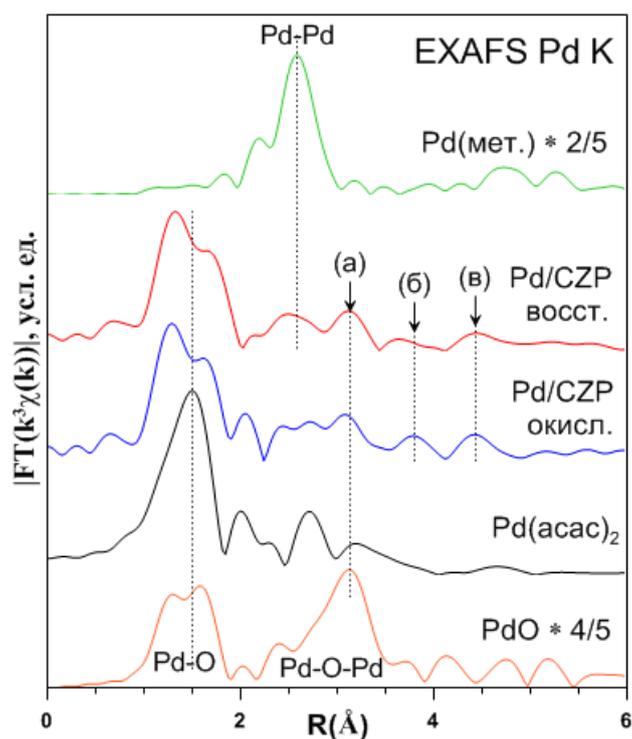


Рис. 46. EXAFS спектры окисленной и восстановленной форм нанесенной 2% Pd-системы и спектры эталонных образцов фольги Pd, Pd(acac)₂ и PdO.

Таблица 14. Структурные параметры, полученные при моделировании функции EXAFS для восстановленной формы Pd-катализатора.

Путь	N	R(Å)	σ^2 (Å ²)
Pd-Pd	1.5	2.86	0.0095
Pd-O	4.0	2.01	0.0017
Pd-O	0.7	2.36	0.0136
Pd...O...Pd	1.2	3.45	0.0031

Наблюдаемые особенности указывают на то, что указанная форма Pd, не является свободным (образующим отдельную фазу) металлом и может быть отнесена к поверхностной восстановленной форме взаимодействия с носителем (ПВФВ) [191].

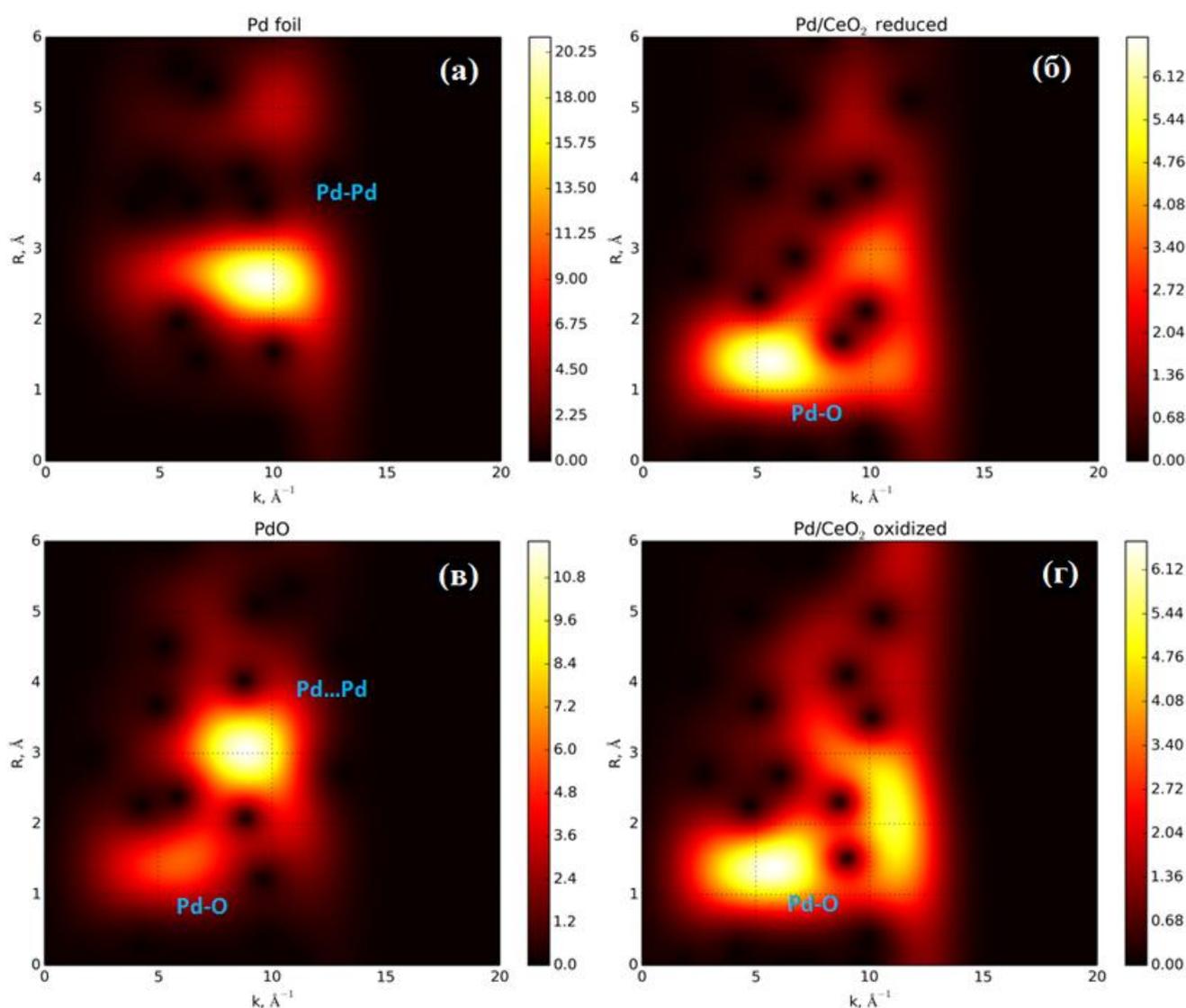


Рис. 47. Вейвлет-преобразование EXAFS спектров эталонов металлического Pd (а), кристаллической PdO (в), а также вейвлет-карты восстановленной (б) и окисленной (г) форм 2% Pd-катализатора. Область преобразования 2-12Å⁻¹.

Низкое значение КЧ рассмотренной координационной сферы не отвечает значительному содержанию формы ПВФВ и данным XANES, что может быть объяснено наложением вкладов Pd-Pd, и дальнего вклада структуры ПОФВ (разница дистанций $\sim 0.4\text{\AA}$), либо присутствием других структур взаимодействия.

Характерные особенности наблюдаются и в области больших расстояний. Так, наблюдается очевидное несоответствие соотношения амплитуд координационных сфер Pd-O и Pd-O-Pd в составе исследованной системы, соответствующему соотношению для эталона PdO. Наличие подобных искажений может быть объяснено структурным беспорядком на больших расстояниях, либо наложением вклада оболочек Ce-O-Pd, связанных со структурами взаимодействия металл-носитель, находящихся на аналогичном расстоянии ($3.14\text{-}3.18\text{\AA}$ [66], 3.2\AA [202]). Присутствие новых структурных форм Pd подтверждается и наличием двух слабых максимумов (положения (б) и (в), рис. 46), не отвечающих спектрам Pd либо PdO. Таким образом, наблюдения EXAFS подтверждают данные XANES о присутствии большого количества оксидной формы Pd и данные РФЭС спектроскопии (см. 3.3.1 и 3.3.2), указывающие, вероятно на то, что нанесенный палладий находится в виде структур взаимодействия с материалом носителя.

Окисленная форма. Рассмотрение EXAFS спектра окисленного катализатора с 2% Pd (рис. 46) и соответствующей вейвлет-карты (рис. 47-б) указывает на те же структурные особенности, что и в случае восстановленного катализатора при увеличенном вкладе оксидной формы Pd. Результаты моделирования для окисленной формы 2% Pd-катализатора представлены в табл. 15.

Таблица 15. Структурные параметры, полученные при моделировании функции EXAFS для окисленной формы Pd-катализатора.

Путь	N	R(\AA)	σ^2 (\AA^2)
Pd-Pd	0.2	2.73	0.0066
Pd-O	4.5	1.98	0.0027
Pd-O	0.6	2.33	0.0024
Pd...O...Pd	3.1	3.42	0.0047

3.4.4. Выводы EXAFS исследований.

Результаты XANES и РФЭС (см. 3.3.1 и 3.3.2) нашли подтверждение и в результатах EXAFS исследований, показавших значительные искажения локального окружения атомов платиновых металлов по сравнению со структурами эталонных образцов металлической фольги и кристаллических оксидов. На многих спектрах наблюдаются специфические особенности, такие как: необычные дистанции связей, значения координационного числа, проявление новых максимумов на больших расстояниях, структурный беспорядок и деструктивная интерференция дальних координационных сфер, необычные максимумы на вейвлет-картах и др. Комплекс особенностей, наблюдаемых на EXAFS спектрах, согласуется с выводами РФЭ и XANES исследований, подтверждая вывод о присутствии различных типов структур взаимодействия с носителем (ПФВ).

3.4.5. Исследование катализатора $2\%Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ методом ВРЭМ.

Как было отмечено в разделе 3.2.3, исследование синтезированных катализаторов с помощью стандартного ПЭМ не позволяет обнаружить частицы нанесенной фазы в виду их малых размеров и недостаточного разрешения прибора (кроме отдельных частиц в системе с Ru). Указанный факт нашел свое объяснение в результатах XAFS и РФЭС исследований (см. 3.3.1, 3.3.2, 3.4.4), показавших, что нанесенная фаза находится в виде особых структур взаимодействия с носителем (см. 1.2.3), как окисленного (ПОФВ), так и восстановленного характера (ПВФВ), что вызвало еще больший интерес к их непосредственному наблюдению.

Для преодоления чрезвычайной сложности наблюдения образцов с атомным (субангстремным) разрешением, необходимым для наблюдения ультрадисперсных форм взаимодействия платиновых металлов с поверхностью носителя на основе SeO_2 , автором данной работы было проведено исследование на уникальном просвечивающем микроскопе высокого разрешения FEI Titan 300 (разрешающая способность прибора составляет 0.9\AA), установленном в РИЦ “Курчатовский институт”. Ввиду сложности, дороговизны и трудоемкости подобного исследования

был исследован лишь восстановленный образец $2\%Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$, проявивший самую высокую активность при каталитических испытаниях (см. 3.6).

Результаты XAFS и РФЭС исследования указанной каталитической системы показали, что основная часть нанесенного активного компонента находится в виде окисленных структур ПОФВ с ~80% содержанием Pt^{2+} и 20% Pt^{4+} . Среднее координационное число платины, найденное моделированием EXAFS спектра по яркому сигналу контакта Pt-O, составляет около 3.5 (т.е. близко к КЧ=4, характерному для Pt^{2+}). В тоже время, спектр не содержит даже минимального сигнала контакта Pt-O-Pt, а энергетические уровни 4f слоя Pt, по данным РФЭС, не соответствуют энергиям связи в составе кристаллических оксидов Pt. Обобщение этих данных явно указывают на то, что платина входит в состав смеси различных оксидных структур, не являющихся отдельной кристаллической фазой оксидов Pt, но находящихся во взаимодействии с материалом носителя (т.е. обладающими развитыми контактами Pt-O-Ce).

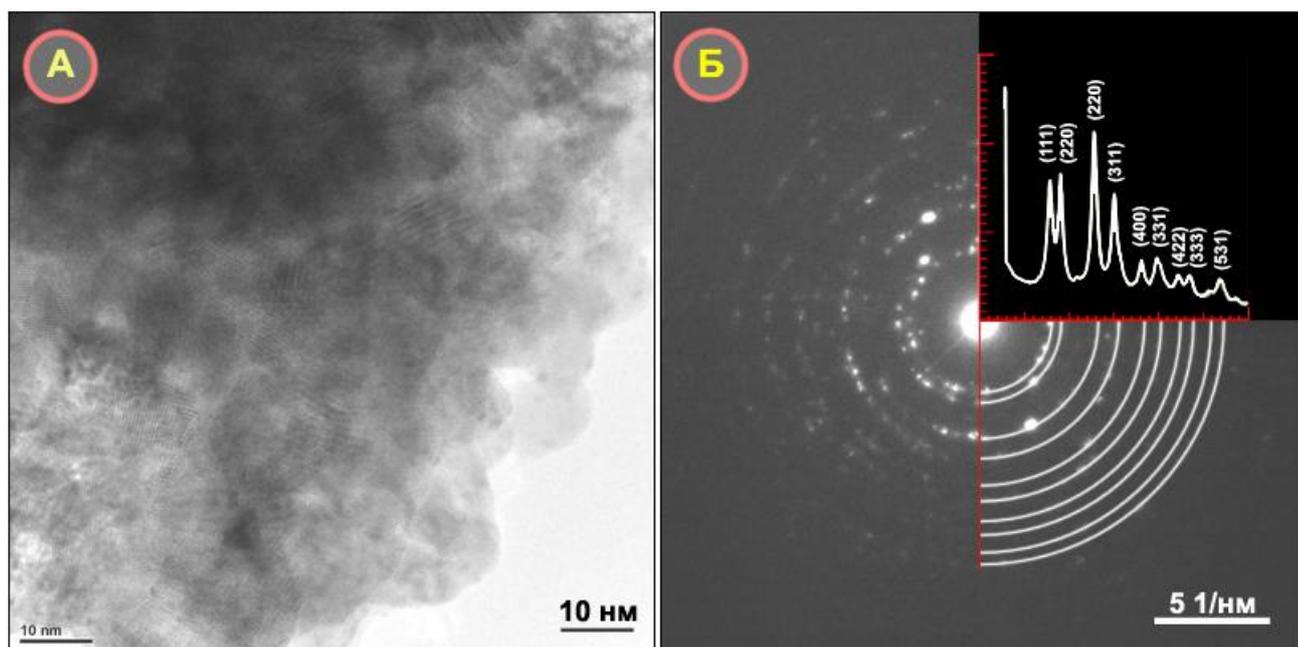


Рис. 48. Обзорный ВРЭМ снимок системы $2\%Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ (А) и картина дифракции на том же участке (Б), полученная по методу SAED.

В дальнейшем была предпринята попытка непосредственного обнаружения сформированных структур с помощью электронного микроскопа высокого разрешения (ВРЭМ). Было произведено исследование поверхностного слоя зерен нанесенного катализатора в местах хорошего контраста, позволяющего идентифици-

ровать атомные ряды решетки носителя и составляющие их атомы. Особое внимание было уделено (111), (110) граням носителя, составляющим согласно данным дифракционных исследований (см. 3.1.1) подавляющую часть его поверхности. Электронные фотографии, полученные при съемке в режиме Z-контраста (т.е. контраста по заряду ядер наблюдаемых атомов) представлены на **рис. 48**. Детальный анализ полученных изображений позволил обнаружить ряд структур содержащих нанесенную платину, образующих темные зоны и пятна в рядах, из-за значительного различия в Z (заряде ядра) с атомами Ce и другими атомами, входящими в состав носителя.

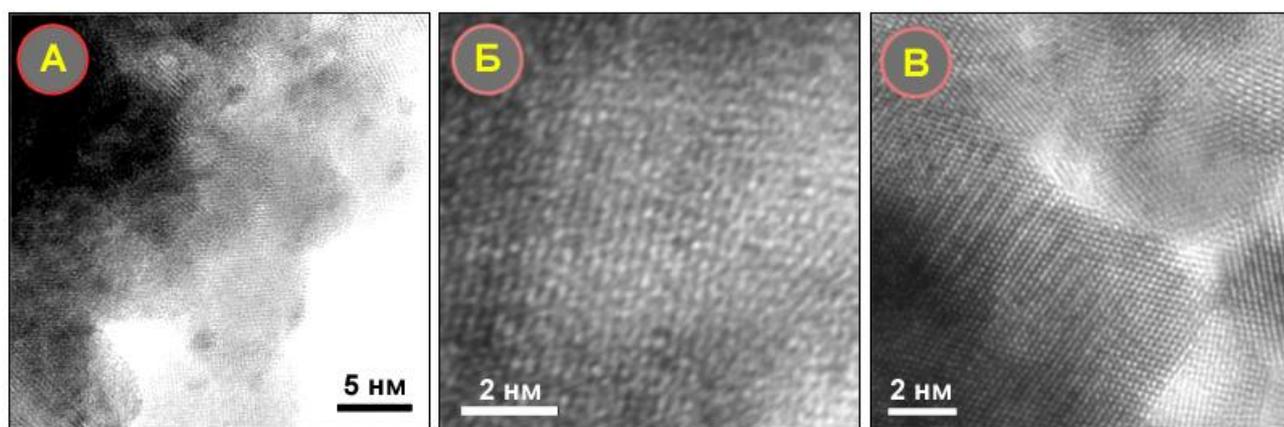


Рис. 49. ВРЭМ изображения поверхностных форм взаимодействия (ПФВ) в составе нанесенного катализатора 2% Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂. Пояснения в тексте.

На фотографии **49-А** представлена область (100) грани исследуемого катализатора на основе твердого раствора Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂, обладающего флюоритовой (ГЦК) решеткой (см. 3.1.1). На поверхности этой грани, обладающей весьма высокой избыточной поверхностной энергией [65], видны плоские округлые кластеры, образующий контакт Pt-O-Ce, очевидно, представляющие собой поверхностную фазу взаимодействия (ПФВ) “адсорбционного” типа (см. 1.2.2). Кластеры представляют собой группировки оксидных производных благородного металла, вероятно, образующие монослой на поверхности материала носителя, средний линейный размер этих структур составляет величину порядка 1 нм. Тщательный анализ снимков поверхности говорит о присутствии значительного числа ПФВ данного типа, расположенных на гранях (100) и (111).

На снимке 49-Б представлена поверхность стабильной (111) грани носителя, содержащей отдельные затемненные атомы (платина) в составе рядов, формируемых слоями кристаллической решетки. Вероятно, данные структуры представляют собой классическую структуру ПОФВ в виде поверхностных твердых растворов замещения (см. 1.2.2 и 1.2.3). Атомы платины, входящие в состав поверхностного твердого раствора типа $Pt_xCe_{1-x}O_2$, инкорпорированы беспорядочно, однако, как правило, не приближаются друг к другу на дистанцию менее 1.5-2 нм. Важно заметить, что для сохранения бездефектного характера структуры поверхностного слоя, наблюдаемого на снимках, платина должна находиться в четырехвалентном состоянии. Наличие ионов Pt^{4+} в составе восстановленного катализатора с 2% платины, было установлено в результате РФЭС и XANES исследований (см. табл. 9). Содержание этой формы оценить весьма трудно ввиду разрозненности образуемых ей структур, тем не менее, можно полагать, что доля платины, находящаяся в составе структур данного типа, относительно невелика.

Третий тип наблюдаемых структур взаимодействия представлен на снимке 49-В, демонстрирующем второй распространенный стабильный тип поверхности материала носителя – грань (110). На снимке наблюдаются характерные террасы перестроенной поверхности, описанные в работах [63,71] (см. рис. 14 в разделе 1.2.2). Этот тип структур ПОФВ содержит ряды из группировок $[PtO_4]$, обладающих характерным для Pt^{2+} видом координации типа плоский квадрат с КЧ=4. Несмотря на то, что локальный характер ВРЭМ снимков не дает возможности оценить долю металла, находящегося в данном виде ПФВ, тем не менее, принимая во внимание значительную долю граней (110) в составе поверхностного слоя носителя, можно полагать, что содержание их должно быть существенным.

Таким образом, результаты исследования методом ВРЭМ подтверждают выводы РФЭС и XAFS исследований и позволяют подтвердить наличие ПФВ, по крайней мере, трех различных типов. В тоже время, локальный характер метода ВРЭМ, охватывающий лишь ничтожно малую долю поверхности исследуемого образца, не позволяет утверждать отсутствие иных структурных форм ПФВ, которые могут присутствовать в областях поверхности, не подвергнутых исследова-

нию. Тем не менее, присутствие комбинации обнаруженных видов ПФВ, позволяет объяснить все установленные особенности нанесенной фазы в составе исследуемого 2% Pt-катализатора.

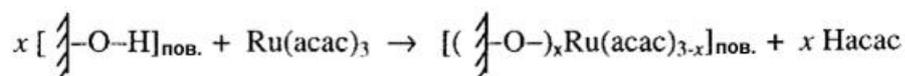
Несмотря на то, что для Pd^{2+} характерны структуры, аналогичные Pt^{2+} , и можно предположить наличие аналогичных форм ПФВ (которые действительно были найдены в работах [63,71]), их строение и распределение нанесенного компонента по различным типам ПФВ может оказаться отличным от соответствующих характеристик Pt-систем. Существенно отличные от Pt и Pd химические свойства атомов Ru (большой набор валентных состояний и типов координации при характерных степенях окисления (III), (IV) и (VIII), лабильность фаз ПФВ), совместно с квантовомеханическими расчетами возможных структур [84], позволяют предполагать для Ru формы ПФВ радикально иной структуры, которые должны стать объектом для дальнейших исследований.

3.5. О генезисе прекурсора в процессе синтеза нанесенных катализаторов.

Обобщение опытных данных, собранных в разделах 3.2, 3.3 и 3.4 позволяет восстановить полную картину эволюции состояния атомов благородных металлов на всех стадиях синтеза нанесенных систем и позволяет сделать ряд выводов о роли ацетилацетонатных прекурсоров в данных процессах. Синтез нанесенных катализаторов состоит из трех основных стадий (см. 2.1.3): нанесения ацетилацетоната платинового металла на поверхность носителя $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ (1); окислительного термолиза нанесенного комплекса в воздушной среде (2) и восстановления полученной нанесенной системы в токе водорода (3).

1. Как было показано в разделе 3.2.1, пропитка носителя раствором ацетилацетоната Pt(II), Pd(II) или Ru(III) в среде хлористого метилена с последующим удалением растворителя приводит к получению нанесенной системы носитель-ацетилацетонат. Условия на этой стадии синтеза достаточно мягки, взаимодействие с поверхностью носителя отсутствует, ацетилацетонатный комплекс попадает на поверхность носителя в молекулярной форме.

2. В соответствии с данными раздела 3.2.2, нагревание полученной нанесенной системы приводит к значительному увеличению реакционной способности ацетилацетоната. При достижении температуры около 140°C (соответствующей температуре кипения ацетилацетона) начинается взаимодействие с поверхностью носителя $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ по механизму термолиза с переносом протона, представляющего собой кислотно-основную реакцию с гидроксильными группами поверхности:



Температура, превышающая температуру кипения ацетилацетона, приводит к удалению ацетилацетона в газовую фазу и смещает равновесия реакции вправо. Частично гидроксильная поверхность материала носителя, адсорбирующая влагу в воздушной среде, обеспечивает необходимое число реакционных площадок и обеспечивает закрепление значительной части нанесенного комплекса (вероятно, достигающей нескольких десятков процентов, см. 3.2.2). Одновременно с указанным процессом происходит и взаимодействие по механизму диссоциативной адсорбции, заключающееся, по сути, в реакции обмена катиона с поверхностным слоем материала носителя:



Электрофильная природа ацетилацетонатов Pt(II), Pd(II) и Ru(III), а также наличие большого числа координационно ненасыщенных площадок на поверхности $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ (расположенных рядом с дефектами поверхности: трехзарядными ионами и кислородными вакансиями) способствуют взаимодействию по данному механизму и приводят к закреплению дополнительной части комплекса (до 20%, см. 3.2.2).

Общая доля ацетилацетонатов, вступающих во взаимодействие по вышеуказанным механизмам, может достигать величин порядка 60%, причем реакционная способность последних располагается в последовательности $\text{Ru} < \text{Pd} < \text{Pt}$. Дальнейший нагрев системы ацетилацетонат-носитель до температур, превышающих

190°C (см. 3.2.2), приводит к окислительной деструкции ацетилацетонатных лигандов и образованию оксидных производных платинового металла. Разложение закрепленных ацетилацетонатов приводит к формированию смешанных оксидных структур на поверхности носителя, содержащих связи Ce-O-Me, в то время как остальная часть комплексов, разлагается обычным порядком с образованием свободных оксидов платиновых металлов.

Данные РФЭС и XAFS исследований окисленных форм 2% нанесенных катализаторов (см. 3.3 и 3.4) показывают, что более сильное нагревание и выдержка при 400-500°C (см. 2.1.3), приводят к образованию ПФВ и кристаллических оксидов платиновых металлов. Важно отметить, что содержание ПФВ в окисленных системах (см. 3.3) находится в тесной корреляции с долей ацетилацетонатов, закрепленных при проведении процесса термолиза (см. 3.2.2). Очевидно, что контакт Ce-O-Me, сформированный по одному из механизмов взаимодействия ацетилацетонатов с поверхностью $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$, способствует образованию структур ПФВ и сохраняется в составе окисленных форм 2% нанесенных катализаторов (см. 3.3.2). Также, вероятно, существует и связь между механизмом реакции закрепления комплекса при термолизе, и структурой формируемых ПФВ, однако, сложности установления точной доли комплексов реагирующих по одному из механизмов и содержания различных структур ПФВ в составе окисленных форм катализатора не позволяют установить характер этой зависимости.

3. Высокотемпературная обработка окисленных форм нанесенных 2% катализаторов в токе водорода при 500°C (см. 2.1.3) приводит к восстановлению лишь части ионных форм благородных металлов, большая часть нанесенной фазы остается в составе структур ПФВ. В тоже время, восстановительная обработка приводит к изменениям в содержании форм взаимодействия оксидного типа (ПОФВ) и образованию структур взаимодействия восстановленного типа (ПВФВ, характерных для системы с Pd), а также восстановлению свободных кристаллических оксидов до металла (характерного для Ru-системы).

Данные о состоянии нанесенной фазы в восстановленных 2%-катализаторах (см. 3.3 и 3.4) показывают, что взаимодействие металл-носитель (выражающееся в

образовании структур ПФВ) усиливается в ряду $Ru < Pd < Pt$, и в целом, соответствует ряду активности соответствующих ацетилацетонатов в реакциях с поверхностью $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ (см. 3.2.2). Указанный факт говорит о том, что контакты Ce-O-Me, сформированные на стадии термолиза нанесенного комплекса, сохраняются не только в окисленной форме нанесенных катализаторов, но и в значительной мере, в системах, полученных после высокотемпературного восстановления в токе H_2 .

Резюмируя вышесказанное, можно говорить о наличии прямой связи между генезисом ацетилацетонатных прекурсоров в процессе синтеза и состоянием активной фазы в составе готовых катализаторов, восстановленных в токе водорода.

3.6. Исследование каталитических свойств синтезированных катализаторов.

3.6.1. Результаты каталитических испытаний.

Реакция окисления CO. Исследование полученных нанесенных Ru, Pt и Pd катализаторов в модельной реакции окисления CO показало высокую активность всех исследованных образцов (рис. 50). При одинаковой загрузке металла наибольшей активностью обладают образцы, содержащие Pt, наименьшей – Ru, в то время как Pd-системы занимают промежуточное положение.

Активность нанесенных Pt катализаторов монотонно возрастает с повышением содержания нанесенного металла, в то время как образцы с нанесенными Ru и Pd обладают некоторым отклонением от указанной зависимости. Так, образец с 0.5% Ru в области повышенных температур оказывается несколько более активным, чем 1% катализатор, а образец с 1% Pd оказывается более активным, чем образцы, содержащие 0.5 и 2% Pd.

Подобное поведение в отношении окисления CO свидетельствует о различном состоянии реакционных центров образцов и особенностями взаимодействия металла с поверхностью носителя. В тоже время, при каталитических испытаниях с высоким расходом газовой смеси, зависимость активности от массы нанесенно-

го компонента вновь принимает пропорциональный характер. Анализ кривых окисления в координатах $\ln k - 1/T$ указывает на сложный характер протекающих процессов, согласующихся с формальной кинетикой первого порядка лишь для образцов, содержащих нанесенный рутений. Данные по каталитической активности исследованных образцов сведены в **табл. 16**.

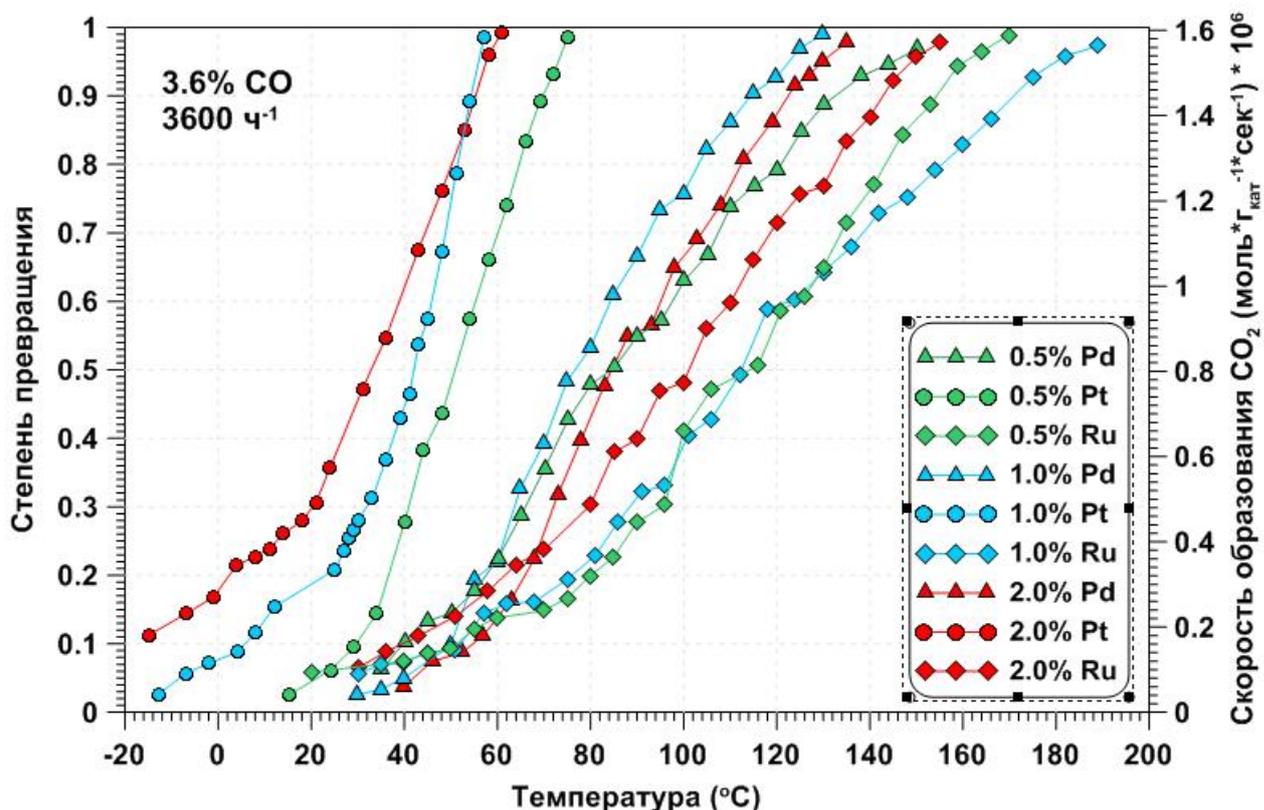


Рис 50. Каталитическая активность систем (Pt, Pd, Ru)/ $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ в реакции окисления CO.

Таблица 16. Каталитическая активность в реакции окисления CO.

Катализатор	$T_{50}(^{\circ}C)$	$T_{100}(^{\circ}C)$	$T_{100}(^{\circ}C)$
Объемный расход ($ч^{-1}$)	3600	3600	(в скобках)
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$	205	280	> 450
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2 + 0.5\%Ru$	115	172	315 (63154)
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2 + 1.0\%Ru$	112	197	295 (65454)
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2 + 2.0\%Ru$	101	164	236 (59760)
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2 + 0.5\%Pd$	84	160	248 (51428)
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2 + 1.0\%Pd$	77	130	200 (50400)
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2 + 2.0\%Pd$	84	138	218 (65520)
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2 + 0.5\%Pt$	51	76	230 (64800)
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2 + 1.0\%Pt$	42	58	180 (50760)
$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2 + 2.0\%Pt$	33	61	150 (60120)

T_{50} – температура 50% конверсии, T_{100} – температура 99% конверсии

Реакция восстановления NO (CO+NO). Реакция CO + NO важна для TWC катализа, являясь основным механизмом очистки от NO_x, однако не может быть использована при очистке дизельных выбросов. Причиной такого различия является сильная зависимость процесса от стехиометрии газовой смеси: полная конверсия NO возможна лишь при наличии стехиометрического количества CO и отсутствия кислорода в смеси (богатые смеси). Присутствие кислорода оказывает ингибирующее действие на протекание процесса, даже в присутствии двукратного (к NO_x) количества O₂, конверсия ограничивается величиной порядка 50%, а при работе в бедных смесях, характерных для дизельных выбросов, восстановление NO оказывается невозможным [203].

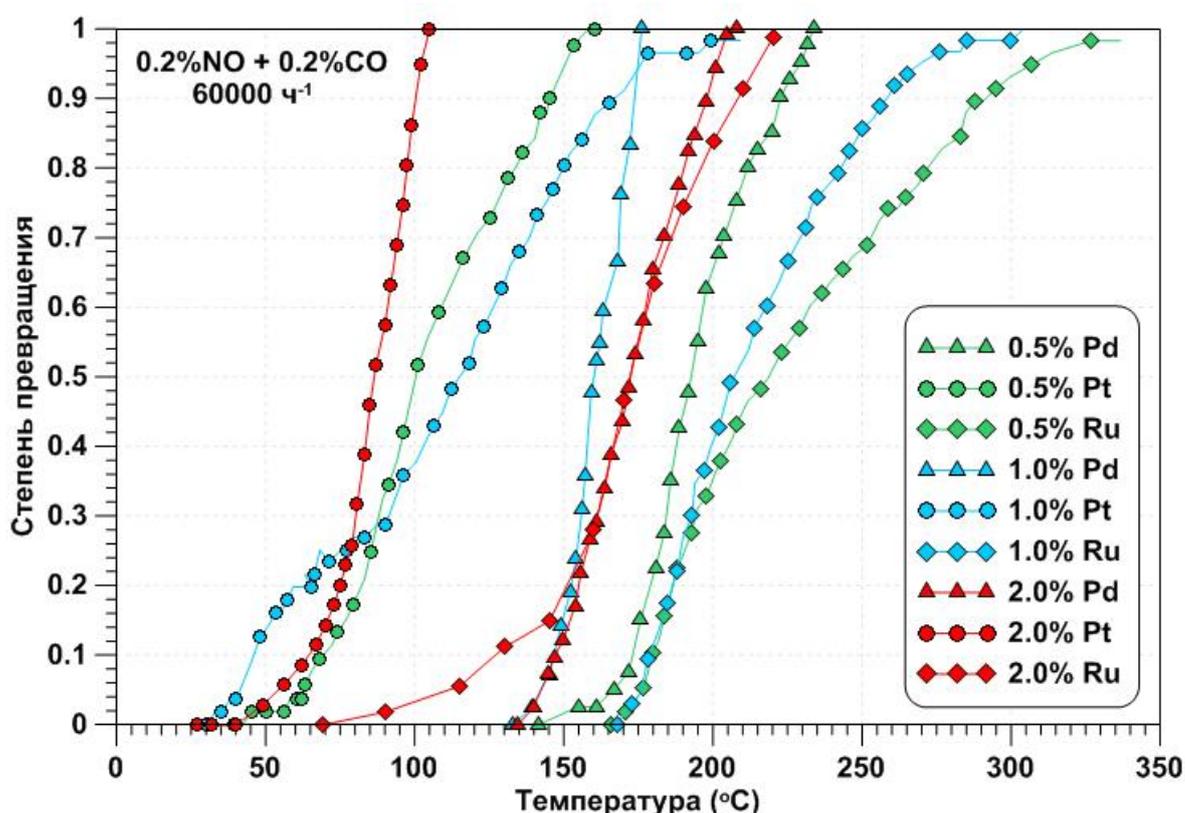


Рис. 51. Каталитическая активность систем (Pt,Pd,Ru)/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ в реакции CO + NO.

Все образцы катализаторов, синтезированные в данной работе, показывают довольно высокую активность в реакции CO+NO (рис. 51). При одинаковом содержании нанесенного компонента, наиболее активны катализаторы с нанесенной платиной. Активность образцов с нанесенным палладием, уступает активности образцов с Pt, но выше, чем у образцов с аналогичным содержанием Ru. Для

Pt и Ru-катализаторов характерно монотонное возрастание активности при повышении содержания активного компонента. Аналогично ситуации, наблюдавшейся при окислении CO, активность Pd-систем демонстрирует отклонение от линейной зависимости: активность образцов с 1% Pd оказывается выше активности образцов с 0.5 и 2% Pd. Образцы с нанесенной Pt и образец с 1% Pd демонстрируют наличие двух энергий активации, отвечающих изменению области протекания каталитического процесса. Данные по каталитической активности в реакции CO+NO сведены в **табл. 18**.

Таблица 18. Каталитическая активность синтезированных катализаторов в реакции CO + NO.

Катализатор	Расход (ч ⁻¹)	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)	Расход (ч ⁻¹)	T ₁₀₀ (°C)	A(200°C)*
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 0.5%Ru	60000	219	335	60000	335	2.119*10 ⁻⁷
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 1.0%Ru	60000	207	305	60000	305	2.458*10 ⁻⁷
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 2.0%Ru	66666	175	260	60000	221	5.091*10 ⁻⁷
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 0.5%Pd	85714	205	341	60000	233	3.885*10 ⁻⁷
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 1.0%Pd	85717	168	252	60000	176	4.932*10 ⁻⁷
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 2.0%Pd	85714	185	318	60000	205	5.527*10 ⁻⁷
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 0.5%Pt	66666	104	216	60000	157	6.501*10 ⁻⁷
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 1.0%Pt	85714	115	215	60000	138	8.359*10 ⁻⁷
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 2.0%Pt	100000	98	205	60000	104	9.820*10 ⁻⁷

* - Активность катализатора при 200°C (моль_{NO}*Г_{кат}⁻¹*сек⁻¹).

Процесс окисления метана. Все синтезированные системы являются эффективными катализаторами окисления метана, наиболее активными являются катализаторы на основе нанесенной Pt (**рис. 52**). Активность образцов с нанесенным Pd близка к Pt системам, но все же несколько уступает последним, за исключением образца с 1% Pd, обладающего активностью, превышающей активность 0.5 и 2% Pd систем. Повышенная активность образца с 1% Pd отмечалась и в реакциях окисления CO и CO + NO, и, вероятно, связана с особым состоянием его активных центров. Наименее активными из исследованных катализаторов являются системы с нанесенным Ru.

Как и в других исследованных процессах, Pt и Ru-системы имеют монотонную зависимость активности от количества нанесенного компонента. Данные по каталитической активности исследованных образцов сведены в **табл. 19**. При каталитических испытаниях по окислению метана использовалась газовая смесь,

содержащая 1.4% CH₄ и 1.8% CO, что привело к конкуренции процессов окисления обоих компонентов за активные центры катализатора, и, соответственно, к существенному снижению активности по окислению CH₄, в сравнении процессом в отсутствие CO [118].

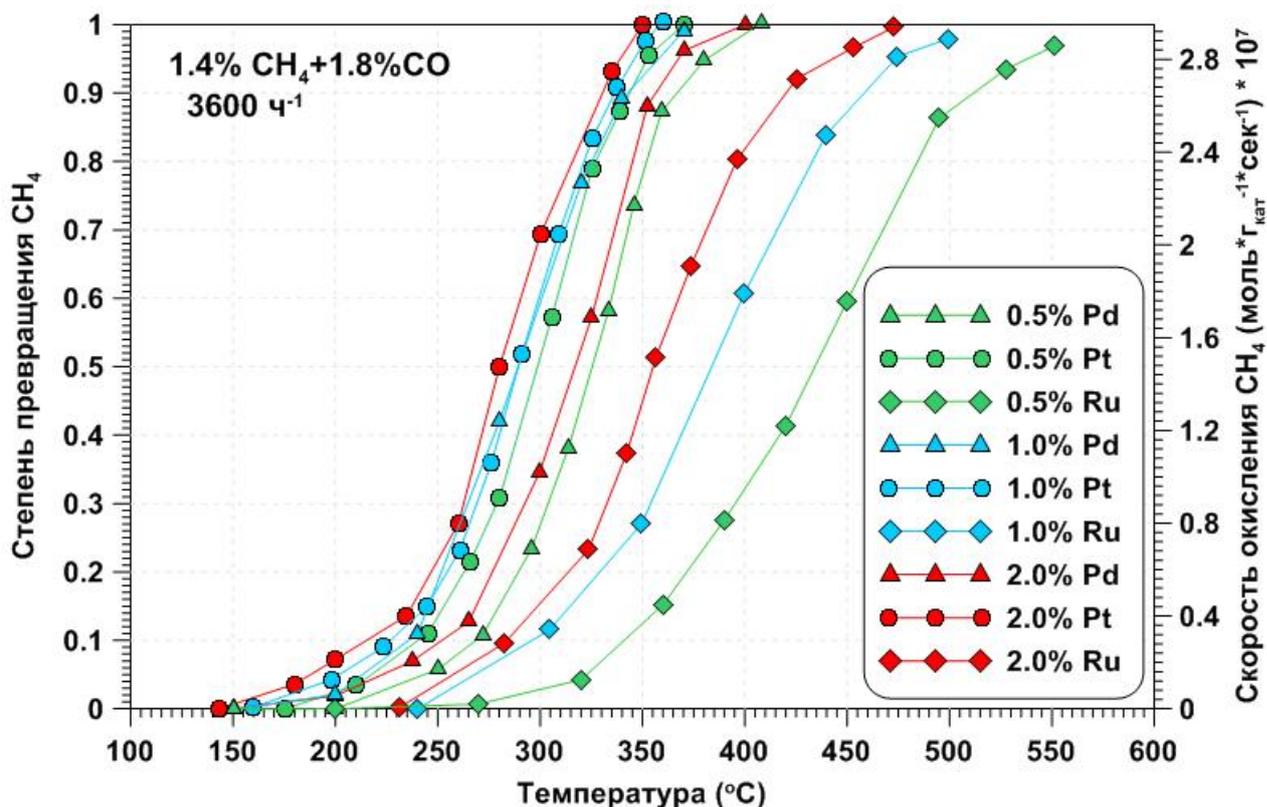


Рис. 52. Каталитическая активность систем (Pt, Pd, Ru)/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ в реакции окисления CH₄.

Таблица 19. Каталитическая активность полученных катализаторов в реакции окисления CH₄.

Катализатор	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 0.5%Ru	434	583
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 1.0%Ru	384	530
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 2.0%Ru	354	480
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 0.5%Pd	325	407
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 1.0%Pd	288	373
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 2.0%Pd	316	401
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 0.5%Pt	298	370
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 1.0%Pt	288	360
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂ + 2.0%Pt	280	350

Процесс окисления сажи. Каталитическая активность в процессе окисления сажи определялась при помощи исследования генезиса кривой ДТГ, полученной при нагревании смеси порошка катализатора и сажи (90/10) в условиях сво-

бодного доступа воздуха. Максимум на полученной кривой ДСК соответствует температуре наибольшей скорости сгорания сажи (T_{\max}). Известно, что скорость окисления сажи сильно зависит от полноты контакта с катализатором и способа приготовления их смеси.

В литературе [107] исследовались смеси с “тесным контактом” (измельченные в шаровой мельнице) и смеси со “слабым контактом”, полученные совместным перетиранием образцов в ступке. В данной работе исследовали активность образцов катализаторов в условиях “слабого контакта” катализатора с сажей. Результаты, представленные на рис. 53, содержат значения $T_{\text{нач}}$, отвечающие началу потери массы и $T_{\text{кон}}$, соответствующие концу потери массы (значения T при величине скорости потери массы $dm/dT = 0.01 \text{ \%}/^\circ\text{C}$). В качестве примера, на рис. 53 также приведены кривые ДТГ и ДСК, полученные для окисления сажи на катализаторе с 0.5% Ru. Для определения каталитической активности характерные температуры окисления сравнивались с данными по окислению сажи в отсутствие катализатора: $T_{\text{нач}} = 530^\circ\text{C}$, $T_{\text{макс}} = 629^\circ\text{C}$, $T_{\text{кон}} = 635^\circ\text{C}$.

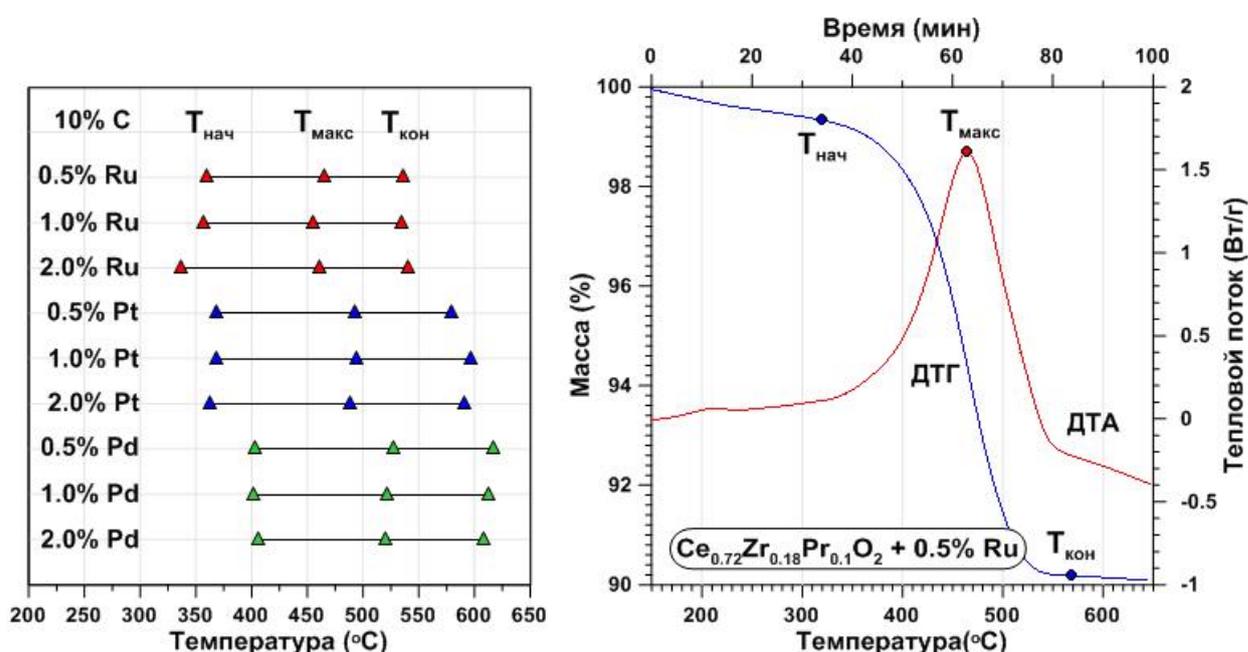


Рис. 53. Характеристические температуры окисления сажи и образец дериwатограммы для 0.5% Ru/ $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$.

Несмотря на использование условий “слабого контакта”, все исследованные образцы проявили заметную активность в окислении сажи. Наибольшую актив-

ность проявили образцы, содержащие Ru, снижающие температуру начала окисления сажи на $\sim 190^\circ\text{C}$, температуру полного выгорания на $\sim 100^\circ\text{C}$. Образцы с нанесенной Pt действуют несколько слабее, но демонстрируют снижение температуры начала окисления на $\sim 160^\circ\text{C}$ и завершением окисления при температурах на $40\text{-}50^\circ\text{C}$ ниже, чем в отсутствии катализатора. Наименее активными оказываются катализаторы с нанесенным Pd, показавшие снижение температур начала и конца окисления на 120°C и $15\text{-}30^\circ\text{C}$, соответственно.

Полученные данные показывают, что наличие эффективного катализатора приводит к весьма существенному снижению температуры начала окисления сажи, способствуя ее выгоранию в области низких температур. На практике, в условиях работы каталитического нейтрализатора дизельных выбросов, наиболее важным является процесс медленного окисления сажи при невысоких температурах (около 400°C). Для определения каталитической активности катализаторов в указанных условиях проводились исследования изотермического окисления сажи на образцах катализаторов, содержащих 0.5% Pt, Ru или Pd на $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, смешанных с 10% сажи в условиях “слабого контакта”, характерных для работы реальных нейтрализаторов. Полученные результаты представлены на **рис. 54**.

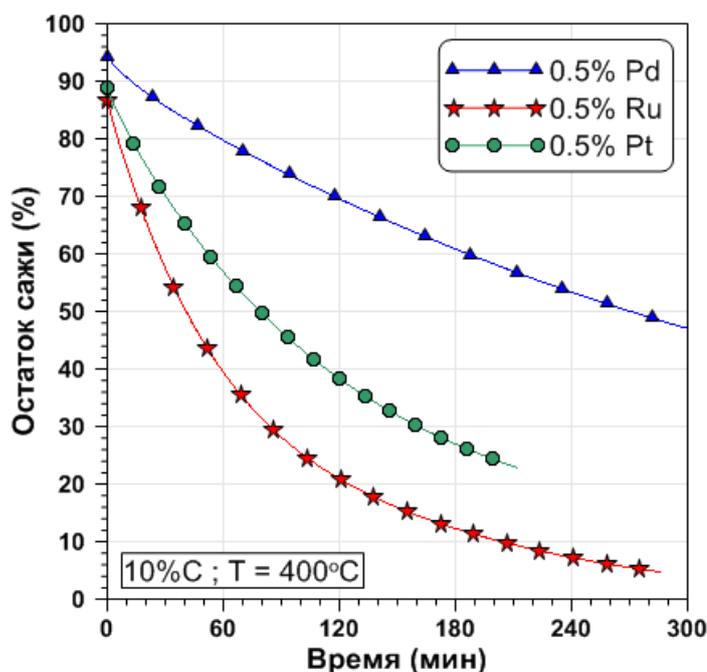


Рис. 54. Изотермы окисления сажи на катализаторах 0.5% (Ru,Pd,Pt)/ $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ при 400°C .

Самым активным образцом оказывается образец с 0.5% Ru, наименее активным 0.5% Pd, в то время как образец с 0.5% Pt занимает промежуточное положение. Скорость окисления сажи максимальна в начале процесса и падает по мере уменьшения количества сажи. Максимальная скорость выгорания сажи составляет: Pd – 27.7, Ru – 81.6, Pt – 64.1 мг*ч⁻¹*Г_{кат}⁻¹; средняя в течении первых 3-х часов: Pd – 12.3, Ru – 27.5, Pt – 22.9 мг*ч⁻¹*Г_{кат}⁻¹. Сравнение скорости изотермического сгорания сажи на образце с 0.5% Ru, полученном в данной работе, с данными по 1.5% Ru системе, полученной пропиткой CeO₂ раствором Ru(NO)(NO₃)₃ с 4ч термолизом в кислороде при 600°C [107], показывает более высокое каталитическое действие полученного образца и указывает на важную роль состояния активной фазы катализатора в процессе окисления сажи.

3.6.2. Сравнение активности синтезированных катализаторов с литературными данными по системам Me/Al₂O₃ и Me/CeO₂ (где Me=Pt,Pd,Ru).

Процесс окисления СО. Сравнение активности полученных Pt-систем с активностью высокодисперсных систем Pt/CeO₂, содержащих кластеры поверхностных смешанных оксидов PtO_x-CeO₂ [74], и данными по активности ультрадисперсных (0.3-0.5 нм) частиц Pt на CeO₂/TiO₂ [204] подтверждает значительно более высокую активность синтезированных образцов. Так в работе [74], образцы 2% твердого раствора PtO_x-CeO₂ показывали удельную активность в реакции окисления СО в 1.6*10⁻⁶ моль*Г_{кат}⁻¹*сек⁻¹ лишь при температуре выше 140°C, в то время как синтезированный образец 2% Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ демонстрировал такую активность уже при температуре в 61°C. Сравнение активности этой же системы с активностью 0.3 - 0.5 нм кластеров Pt в системе 2%Pt/CeO₂-TiO₂ также демонстрирует более высокое каталитическое действие синтезированных катализаторов: согласно [204] скорость окисления СО в 4.46*10⁻⁷ моль*Г_{кат}⁻¹*сек⁻¹ достигалась при 66°C, в то время как образец с 2% Pt, полученный в данной работе, достигал этой величины при 17°C. Более того, сравнение удельной активности образца 0.5% Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ с 2% системой из [204] показывает более высокие ка-

талитические свойства синтезированной Pt-системы, несмотря на в 4 раза меньшее содержание Pt.

Литературные данные по окислению CO на катализаторах Ru/CeO₂ представлены небольшим числом публикаций, в основном, посвященным исследованию активности смешанных оксидов CeO₂-RuO₂ [205]. Активность полученных Ru катализаторов имеет тот же порядок, что и активность твердых растворов CeO₂-RuO₂, содержащих 5% Ru, но оказывается несколько меньше, чем у последних, ввиду значительно меньшего количества нанесенного активного компонента. Несмотря на то, что активность синтезированных Ru-катализаторов ниже, чем у синтезированных Pt-систем, активность нанесенных катализаторов даже с 0.5% нанесенного рутения оказывается сравнимой, либо более высокой чем у 1% Pt-системы на Al₂O₃ [118,206] (1% Pt/γ-Al₂O₃: 1.6*10⁻⁶ моль*г_{кат}⁻¹*сек⁻¹ при 170°C [206], 0.5% Ru/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ - 1.6*10⁻⁶ моль*г_{кат}⁻¹*сек⁻¹ при 172°C).

Таблица 20. Сравнение активности синтезированных Pd-систем, с аналогичными системами, описанными в литературных источниках.

Носитель	Pd(%)	S _{уд}	Прекурсор	Прокаливание	Восстановл.	Акт. (*10 ⁶)	Ссылка
Активность образцов, полученных в данной работе							
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂	0.5	82	Pd(acac) ₂	O ₂ , 300°C, 3ч	H ₂ , 500°C, 4ч	0.80 (84°C)	-
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂	1.0	82	Pd(acac) ₂	O ₂ , 300°C, 3ч	H ₂ , 500°C, 4ч	1.48 (138°C)	-
Ce _{0.72} Zr _{0.18} Pr _{0.1} O ₂	2.0	82	Pd(acac) ₂	O ₂ , 300°C, 3ч	H ₂ , 500°C, 4ч	1.60 (138°C)	-
Активность систем из литературных данных							
Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	0.5	70	Pd(NO ₃) ₂	O ₂	Нет	0.80 (220°C)	[207]
CeO ₂	2.0	152	Pd(NO ₃) ₂	O ₂ , 300°C, 3ч	Нет	1.60 (249°C)	[115]
CeO ₂	2.0	60	Na[PdCl ₄]	O ₂ , 400°C, 4ч	H ₂ , 4ч	1.60 (132°C)	[185]
CeO ₂	0.5	287	Pd(NO ₃) ₂	O ₂ , 600°C, 6ч	Нет	1.48 (80°C)	[208]
CeO ₂	0.5	7	Pd(NO ₃) ₂	Нет	H ₂ O, 900°C, 24ч	1.48 (260°C)	[66]

Примечание: S_{уд} дана в м²/г; активность в моль*г_{кат}⁻¹*сек⁻¹.

В литературе имеется достаточно много сведений о каталитической активности систем Pd/CeO₂-ZrO₂ [207] и Pd/CeO₂ [66,115,185,208] в процессе окисления CO. Указанными авторами использовались образцы носителей, обладающие различными формами частиц и величиной удельной поверхности, различался и состав активной фазы указанных систем. В табл. 20 приведено сравнение синтезированных Pd-систем с данными авторов, упомянутых выше. Данные таблицы 20 показывают, что активность Pd-систем, полученных в данной работе, оказывается выше активности аналогичных систем типа Pd/CeO₂, за исключением образцов, по-

лученных из нитратного прекурсора при длительном прокаливании на воздухе [208]. Более высокая активность указанной системы может быть объяснена значительно более высокой величиной удельной поверхности материала носителя.

Реакция CO + NO. Сравнение активности полученных Pt-систем с активностью высокодисперсных систем Pt/CeO₂, описанных в работах [124,125], показывает высокую активность полученных систем. В работе [124] исследовалась активность 1% Pt/CeO₂ и 1% Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.35}O₂ ($S_{уд} = 33.3 \text{ м}^2/\text{г}$ и $21.7 \text{ м}^2/\text{г}$), нанесенных из растворов Pt(NH₃)₄Cl₂, с последующим 3ч прокаливанием при 550°C на воздухе, удельная активность в $0.85 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \Gamma_{кат}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ достигалась при 330 и 335°C, соответственно, в то время как на образце с 1% Pt, полученным в данной работе, это значение достигалось при 215°C. В работе [125] исследовали активность систем 1% Pt/CeO₂ и 1% Pt/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ ($S_{уд} = 43.3 \text{ м}^2/\text{г}$ и $30 \text{ м}^2/\text{г}$), полученных пропиткой раствором Pt(асас)₂, с последующим прокаливанием на воздухе (500°C, 2ч) и восстановлением в токе H₂ (500°C, 1ч). Оба образца достигали удельной активности в $0.85 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \Gamma_{кат}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 337°C, в то время как 1%Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ достигал этой величины при 215°C. В работе [209] были показаны активности систем 0.5%Rh/γ-Al₂O₃ и 0.5%Pt/γ-Al₂O₃ ($S_{уд} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$), удельная активность в $0.661 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \Gamma_{кат}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ достигалась при температурах 209 и 322°C, соответственно, при этом такое же значение удельной активности синтезированной системы 0.5%Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ достигалось при 216°C.

Таким образом, активность синтезированных систем Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ при том же значении содержания активного компонента оказывается значительно более высокой, чем у системы Pt/γ-Al₂O₃ и оказывается близкой к активности системы Rh/γ-Al₂O₃. Более высокая активность, по сравнению с системами 1% Pt/CeO₂ и 1% Pt/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂, полученными из Pt(асас)₂ [125], может быть объяснена различием в удельной поверхности использованного носителя (Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂, $S_{уд}=30 \text{ м}^2/\text{г}$; Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂, $S_{уд}=82 \text{ м}^2/\text{г}$) и различиями в температурных режимах термолиза и восстановления катализаторов. Низкая величина активности образцов 1% Pt/CeO₂ и 1% Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.35}O₂ [124], по сравнению с 1%Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂, связана с использованием хлоридного прекурсора (Pt(NH₃)₄Cl₂), относительно крупными

размерами частиц нанесенной платины (1.7-2.0 нм) и малой удельной поверхностью использованного носителя. Детали метода синтеза указанных катализаторов, безусловно, играют важную роль в формировании их каталитических свойств в реакции CO+NO, однако, скудность литературных данных не позволяет произвести детальный анализ связи между условиями синтеза (типом активной фазы) и величиной каталитической активности в указанном процессе.

Несмотря на большое внимание к системам Pd/CeO₂/Al₂O₃, в литературе имеется мало данных по активности чистых систем Pd/CeO₂ и Pd/CeO₂-ZrO₂. В работе [210] представлены данные по активности нанесенной системы 1%Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (S_{уд} = 96 м²/г), полученной пропиткой Pd(NO₃)₂ с последующим 2ч прокаливанием при 500°C. При том же содержании активного компонента система на основе Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ обладает более высокой активностью в реакции CO + NO: 1.27*10⁻⁷ моль*г_{кат}⁻¹*сек⁻¹ при 152°C против 220°C для 1%Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, что может быть объяснено меньшей степенью дисперсности Pd и содержанием ПФВ при синтезе из Pd(NO₃)₂. Авторы работы [211], посвященной твердым растворам замещения Pd, Pt и Rh в CeO₂, представили данные об активности твердого раствора Ce_{0.98}Pd_{0.2}O₂, полученного методом высокотемпературной самоподдерживающейся реакции, активность составила 8.5*10⁻⁷ моль*г_{кат}⁻¹*сек⁻¹ при 212°C, аналогичная активность для системы 2%Pd/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ достигается лишь при 318°C. Согласно указанным данным, активность полученных Pd систем больше активности систем, полученных стандартным способом из Pd(NO₃)₂ но заметно уступает активности твердых растворов Pd в CeO₂.

Окисление метана. В (табл. 21) приведено сравнение величины удельной активности систем, полученных в данной работе, с величинами для подобных систем на основе CeO₂ и Al₂O₃, а также чистых образцах носителя, описанных в литературных источниках. Для сравнения активности образцов при различном составе и реакционных условиях использовали значение температуры, при котором удельная активность в реакции окисления метана достигала величины в 2.8*10⁻⁷ моль*г_{кат}⁻¹*сек⁻¹ (T₂₈). Образцы, полученные методом пропитки, отмечены символом (*), символ (**) относится к образцам, полученным методом DP.

Таблица 21. Сравнение активности полученных образцов в окислении CH_4 с данными литературы.

Носитель	Me (%)	Прекурсор	Прокален	Восстановл.	T_{28}	Ист.
Активность образцов, полученных в данной работе (смесь 1.4% CH_4 и 1.8% CO).						
$\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	0.5% Pt*	$\text{Pt}(\text{acac})_2$	O_2 , 300°C, 3ч	H_2 , 400°C, 2ч	372°C	Опыт
$\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	1.0% Pt*	$\text{Pt}(\text{acac})_2$	O_2 , 300°C, 3ч	H_2 , 400°C, 2ч	346°C	Опыт
$\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	2.0% Pt*	$\text{Pt}(\text{acac})_2$	O_2 , 300°C, 3ч	H_2 , 400°C, 2ч	338°C	Опыт
$\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	0.5% Pd*	$\text{Pd}(\text{acac})_2$	O_2 , 300°C, 3ч	H_2 , 500°C, 4ч	380°C	Опыт
$\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	1.0% Pd*	$\text{Pd}(\text{acac})_2$	O_2 , 300°C, 3ч	H_2 , 500°C, 4ч	356°C	Опыт
$\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	2.0% Pd*	$\text{Pd}(\text{acac})_2$	O_2 , 300°C, 3ч	H_2 , 500°C, 4ч	366°C	Опыт
$\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	0.5% Ru*	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	O_2 , 300°C, 3ч	H_2 , 500°C, 4ч	534°C	Опыт
$\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	1.0% Ru*	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	O_2 , 300°C, 3ч	H_2 , 500°C, 4ч	474°C	Опыт
$\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	2.0% Ru*	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	O_2 , 300°C, 3ч	H_2 , 500°C, 4ч	441°C	Опыт
Активность чистых образцов носителя (смесь $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$)						
CeO_2	0	Нет	Нет	Нет	580°C	[212]
$\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$	0	Нет	Нет	Нет	516°C	[113]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	0	Нет	Нет	Нет	477°C	[212]
Активность образцов с нанесенной платиной (смесь $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$)						
Al_2O_3	2.0% Pt*	$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	O_2 , 500°C	H_2 , 300°C	413°C	[213]
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	0.2% Pt*	$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	O_2 , 700°C, 1ч	Нет	478°C	[214]
$\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$	2.0% Pt*	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	O_2 , 400°C, 12ч	H_2 , 300°C, 2ч	271°C	[113]
Активность образцов с нанесенным палладием (смесь $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$)						
Al_2O_3	2.0% Pd**	PdCl_2	O_2 , 400°C, 3ч	H_2 , 300°C, 1ч	297°C	[69]
Al_2O_3	2.0% Pd*	$\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$	O_2 , 500°C	H_2 , 300°C	355°C	[213]
Al_2O_3	2.0% Pd*	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	O_2 , 500°C	H_2 , 300°C	259°C	[213]
Al_2O_3	3.0% Pd*	PdCl_2	O_2 , 600°C, 12ч	Нет	369°C	[215]
Al_2O_3	3.0% Pd*	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	O_2 , 600°C, 12ч	Нет	324°C	[215]
Al_2O_3	3.0% Pd*	$\text{Pd}(\text{acac})_2$	O_2 , 600°C, 12ч	Нет	259°C	[215]
CeO_2	2.0% Pd*	PdCl_2	O_2 , 400°C, 3ч	H_2 , 300°C, 1ч	226°C	[69]
CeO_2	2.0% Pd**	PdCl_2	O_2 , 400°C, 3ч	H_2 , 300°C, 1ч	458°C	[69]
CeO_2	1.0% Pd*	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	O_2 , 850°C, 5ч	Нет	250°C	[111]
$\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$	2.0% Pd*	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	O_2 , 400°C, 12ч	H_2 , 300°C, 2ч	256°C	[113]

Примечание: T_{28} – температура, при которой достигается удельная активность катализатора в $2.8 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$; * - катализаторы, полученные методом пропитки; ** - катализаторы, полученные по методу осаждения-разложения (DP).

Анализ данных табл. 21 показывает, что активность образцов, на основе CeO_2 , во всех случаях превышает активность систем на основе Al_2O_3 . В тоже время активность систем на основе $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ превышает активность систем на чистой CeO_2 , но уступает активности систем на основе $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$. Использование нитратных прекурсоров во всех случаях приводит к более высокой активности, чем использование хлоридных, но уступает активности систем, полученных из ацетилацетонатного прекурсора. Активность систем, приготовленных по методу DP, выше, чем активность тех же систем, приготовленных методом пропитки.

Наличие подобных закономерностей позволяет говорить о том, что в отсутствие CO, все полученные катализаторы должны проявлять активность, не уступающую системам на основе CeO₂ и твердых растворов CeO₂-ZrO₂, обладая значительно более высоким каталитическим действием, чем системы на основе Al₂O₃. В подтверждение такого вывода говорит хотя бы тот факт, что система 2% Ru/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ обладает активностью, близкой к 2%Pt/Al₂O₃, а система 2% Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ превосходит 2%Pt/Al₂O₃, даже в условиях конкурентной реакции с CO. Следует отметить, что каталитические свойства описанных систем сильно зависят от прекурсора и условий получения, что позволяет указать на важную роль взаимодействия металл-носитель, являющегося решающим для формирования каталитических свойств получаемых материалов.

Окисление сажи. Результаты активности в окислении сажи хорошо согласуются с результатами работ [105,107], но показывают и характерное отличие, заключающееся в наложении результатов окисления с использованием “тесного” и “слабого” контактов. Так, данные для образца 2%Ru/CeO₂ дали следующие результаты (тесный/слабый контакт): T_{нач} = 300/490°C, T_{кон} = 435/582 °C [107]. В тоже время, исследованная система Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ с 2% Ru имела T_{нач} = 336°C и T_{кон} = 540°C, давая начальную температуру окисления характерную для “тесного контакта” и температуру полного окисления, соответствующую “слабому контакту”.

Выводы. Резюмируя данные по окислению CO, CH₄, сажи и процессу восстановления NO (реакция CO+NO) на катализаторах Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ (где Me=Pt,Pd,Ru), можно указать весьма высокую активность полученных катализаторов во всех указанных процессах. Активность всех синтезированных систем не только превосходит активность систем Me/Al₂O₃ (при аналогичном содержании нанесенной активной фазы), но превосходит и активность систем Me/CeO₂, полученных классическими методами (в том числе – систем, содержащих классические формы взаимодействия SMSI). Вероятной причиной повышенной активности является изменение механизма каталитического действия, связанного с присутствием фаз ПФВ, обуславливающего синергизм каталитических свойств системы

металл-носитель. В целом, активность синтезированных систем возрастает пропорционально содержанию ионных форм платиновых металлов (формирующих ПФВ), отражающему интенсивность взаимодействия металл-носитель. Каталитическая активность возрастает с увеличением содержания нанесенной фазы и, при равной массе нанесенных платиновых металлов, возрастает в ряду $Ru < Pd < Pt$. Единственным исключением из этого правила является процесс окисления сажи, активность в котором формирует ряд $Pd < Pt < Ru$, что может быть объяснено особым каталитическим действием RuO_2 .

3.6.3. О природе активных центров в системах $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ (где $Me = Pt, Pd, Ru$).

Теоретические представления о работе традиционных катализаторов на основе инертных оксидных носителей, таких как Pd/Al_2O_3 , базируются на том, что активность данных систем связана с действием восстановленного (свободного) металла. Считается, что оксидные фазы, типа PdO , обладают значительно меньшей активностью, что объясняется сильными адсорбционными свойствами свободных платиновых металлов, обеспечивающих протекание процесса окисления CO по классическим механизмам Или-Ридила и Ленгмюра-Хиншельвуда. В противоположность классическим системам, исследование системы Pd/CeO_2 , проведенное в работе автора [23], показало, что оксидные производные Pd обладают более высокой активностью, чем свободная металлическая фаза. Столь резкая смена характера каталитического действия связана с химической природой носителей на основе CeO_2 , не только обладающей собственным каталитическим действием, но и проявляющей способность к формированию сильных взаимодействий с нанесенной фазой, обуславливая проявление синергетического эффекта. Любая попытка объяснения каталитического действия нанесенных систем вида Me/CeO_2 ($Me = Pt, Pd, Ru$) приводит к необходимости установления фундаментальной причины синергизма в каталитическом действии данных систем.

Проявление синергизма (неаддитивности) является характерной чертой сложных смешанных наноструктур, обладающих свойствами сильно отличными

от свойств отдельных компонентов, составляющих эти системы. Одной из наиболее часто упоминаемых причин данного явления является эффект взаимодействия металл-носитель [28,33,45,47,49,52,57-60,63-72,75,76 и др.]. В литературных источниках имеется множество предположений о природе данных взаимодействий, включающих в себя: перенос электронов и другие электронные взаимодействия между компонентами системы металл-носитель; стабилизацию или дестабилизацию частиц определенного размера и формы; поверхностный перенос адсорбатов через границу раздела фаз (спиловер, обратный спиловер и др.); так называемое сильное взаимодействие металл-носитель (Strong Metal-Surface Interaction, SMSI), включающее миграцию частично восстановленной фазы носителя на поверхность нанесенных частиц активной фазы, а также явления стабилизации/дестабилизации оксидной активной фазы материалом носителя. Экспериментальное доказательство данных явлений, как правило, сопряжено с серьезными трудностями, поэтому, твердые обоснования таких явлений довольно редки.

Применение теории поверхности к явлениям катализа позволило проникнуть в суть многих каталитических механизмов, кинетику и энергетику каталитических превращений и пролило свет на множество каталитических процессов. Тем не менее, имеется множество случаев, когда реакционная способность смешанных и наноструктурных катализаторов сильно отличается от поведения отдельных кристаллических фаз, получившее название “разрыва между наукой о поверхности и катализом” [28]. Применение наноструктурных каталитических систем типа Me/CeO₂ (Me=Pt, Pd, Ru), оба компонента которых показывают сильный размерный и структурный эффект, позволяет ожидать формирования необычных и принципиально новых каталитических свойств данных материалов.

Исследования каталитического действия нанесенных систем Me/CeO₂ (где Me = Pt, Ru, Pd) в процессах окисления CO, CH₄, сажи, восстановлении NO и множестве других процессов (см. 1.3.5) действительно показали необычно высокую активность, но не привели к раскрытию структурной и химической сути процесса взаимодействия металл-носитель, ответственного за формирование каталитических свойств. Химической стороной данного вида взаимодействий явля-

ется образование особых смешанных поверхностных наноструктур, поверхностных фаз взаимодействия (ПФВ), существование которых было обосновано в ряде теоретических работ, использовавших методы квантовой химии [28,65,70,72,84].

Структурные исследования, проведенные в рамках данной работы (см. 3.4), и работах других авторов [63,67,75,77,191] привели к получению экспериментальных доказательств существования химических структур ПФВ, установить их строение, провести классификацию (см. 1.2 и [191]), а также провести их непосредственное наблюдение методом ВРЭМ (Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ см. 3.4.5, Pd/CeO₂ см. [63,191]). Структуры ПФВ представляют собой: мелкие (~1 нм) плоские двухмерные монослои оксидных производных платиновых металлов, закрепленные на (111) и (100) гранях CeO₂; поверхностные твердые растворы замещения типа Me_xCe_{1-x}O₂, а также особые ряды квадратных группировок [MeO₄], перестраивающие поверхностный слой (110) граней CeO₂. Характерной особенностью этих структур взаимодействия является наличие чрезвычайно развитого контакта Me-O-Ce, обуславливающего проявление уникальных процессов, протекающих на наноуровне.

Безусловно, одним из самых интересных и важных свойств ПФВ структур являются процессы переноса адсорбатов через границу раздела нанесенная фаза-носитель (спиловвер). Явление прямого и обратного спиловвера водорода с нанесенной фазы на поверхность CeO₂ было впервые открыто для системы Rh/CeO₂ [56], затем для систем Pd/CeO₂ [53] и наконец, было установлено для остальных платиновых металлов [73]. Более интересным и уникальным видом этого процесса является прямой и обратный спиловвер кислорода, обнаруженный для систем Pd/CeO₂ [54] и Pt/CeO₂[28]. Очевидно, что протекание процесса спиловвера связано с дисперсным характером нанесенной фазы и удельной поверхностью частиц носителя, достигая своего максимума у наночастиц CeO₂, содержащих одновременно существенные количества ультрадисперсных фаз ПФВ.

Другим важнейшим свойством структур ПФВ является структурно - химический фактор, приводящий к ослаблению энергии связей Me-O, а также связей Ce-O в пространстве вокруг границы нанесенной структуры ПФВ (Me = Pt см.

[72,119], Me = Pd см. [70], Me = Ru см. [216]). Ослабление связей с кислородом значительно облегчает их разрыв и последующее участие в каталитическом акте процессов окисления и других каталитических процессах.

Комбинация описанных явлений играет центральную роль в каталитическом действии систем типа Me/CeO₂ (где Me=Pt,Pd,Ru), создавая условия для реализации стадийного механизма Марса Ван Кревелена (см. 1.1.4 и [26]). Каталитический акт, соответствующий данному механизму, включает участие атомов кислорода из состава поверхности катализатора, и был предложен, в частности для систем Pt/CeO₂ [28,113,217] и Pd/CeO₂[64,217,218].

Активные центры в процессе окисления СО. Механизм Марса Ван Кревелена хорошо известен для чистой CeO₂ в реакции окисления СО и позволяет объяснить наличие прямой связи между каталитической активностью допированных церийсодержащих систем и значением кислородной накопительной способности (OSC) [49].

В соответствии со стадийным механизмом Марса Ван Кревелена, процесс окисления СО на поверхности катализатора Pd/CeO₂ сводится к адсорбции молекул СО на поверхности оксидных структур ПФВ (PdO_x) с образованием промежуточных соединений карбонатной или бикарбонатной природы и их последующему разложению с образованием СО₂. Кислород, участвующий в данном процессе, берется из состава твердой фазы и удаляется с формированием кислородной вакансии, которая впоследствии может быть восполнена путем адсорбции из газовой фазы, либо путем обратного спilloвера с поверхности церийоксидсодержащего носителя.

Повышенная (по сравнению с системами Pd/CeO₂) активность допированных систем Pd/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂, исследованных в данной работе (обладающих повышенными значениями OSC и более высокой скоростью диффузии кислорода решетки носителя, см. 1.1.5 и 1.1.6), говорит о том, что потери кислорода компенсируются путем обратного спilloвера с поверхности материала носителя, хорошо известного для систем Pd/CeO₂ [54]. Схематическое представление описанного механизма окисления СО представлено на **рис. 55**.

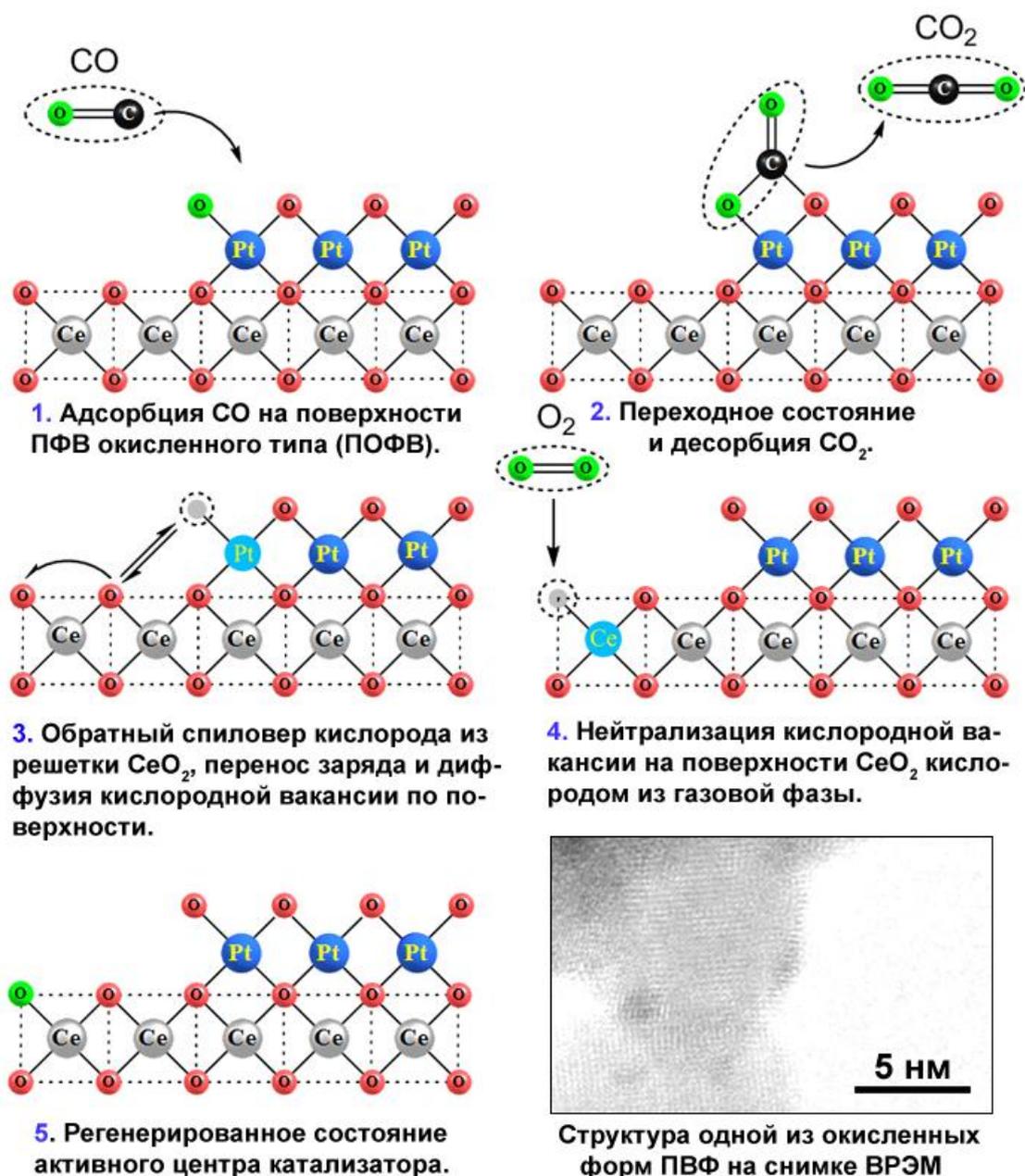


Рис. 55. Предполагаемый механизм окисления CO на ПФВ нанесенного катализаторе Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂. Атомы, претерпевшие восстановление отмечены голубым цветом, положения кислородных вакансий отмечены пунктирными кружками.

Активные центры в реакции CO + NO. Очевидно, что и эта каталитическая реакция имеет прямое отношение к действию фаз ПФВ, описанных в предыдущем подразделе, однако в механизме данной реакции имеется и несколько существенных отличий. Отмечено, что системы типа Me/CeO₂ обеспечивают большую конверсию до N₂ и N₂O, чем аналогичные системы на основе Al₂O₃, причем восстановительная обработка позволяет увеличить адсорбционную емкость в от-

ношении NO. Данный факт позволяет предположить возможность адсорбции NO на восстановленных площадках CeO₂, образованных при переносе кислорода с поверхности носителя на нанесенную активную фазу катализатора [219]. Восстановленные площадки носителя на основе CeO₂ обладают высокой реакционной способностью и легко разлагают NO, создавая дополнительный механизм протекания процесса [219].

Таким образом, механизм каталитического превращения смеси CO + NO на поверхности катализаторов Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ (где Me=Pt,Pd,Ru) аналогичен механизму окисления CO, отличаясь лишь способом восполнения генерируемых в результате окисления CO кислородных вакансий: восполнение последних происходит не за счет кислорода из газовой фазы, а за счет окислительно-восстановительного процесса $2\text{Ce}_2\text{O}_3 + 2\text{NO} \Rightarrow 4\text{CeO}_2 + \text{N}_2$, протекающего вблизи границ ПФВ.

Активные центры реакции окисления метана. Исследование влияния метода синтеза нанесенной системы Pt/CeO₂ на ее активность в реакции окисления метана, проведенное автором [119], показало, что образцы, содержащие большие количества окисленных форм платины (очевидно, в составе ПФВ), обладали значительно более высокой активностью, чем образцы, содержащие металлическую платину. Этот факт оказался верен и для реакции метана с CO₂, которая начиналась при той же температуре, что и окисление метана кислородом. Одинаковая температура начала этих процессов дает серьезные основания для предположения о том, что лимитирующей стадией процесса при низких температурах является активация метана (диссоциативная адсорбция). В тоже время известно, что в области высоких температур лимитирующей стадией процесса является регенерация катализатора (восполнение потерь кислорода), что особенно актуально для реакции с CO₂.

Таким образом, весьма высокая активность систем Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ (где Me=Pt,Pd,Ru), должна объясняться наличием факторов, облегчающих процесс диссоциативной адсорбции метана в области низких температур и эффективным обратным спilloвером кислорода с поверхности носителя на фазу ПФВ в области

высоких температур. Явление обратного спilloвера кислорода является характерной чертой фаз ПФВ и было рассмотрено при описании механизма окисления CO, поэтому более подробное внимание должно быть уделено непосредственно стадии диссоциативной адсорбции метана.

Несмотря на то, что природа каталитического действия ПФВ в отношении диссоциативной адсорбции метана не является окончательно выясненной, можно предположить, что нанесенные фазы ПФВ катализируют лимитирующую стадию окисления метана – активацию связи C-H.

Для объяснения наблюдаемой активности системы Pd/CeO₂-ZrO₂ авторы работы [70] провели тщательное квантово-химическое моделирование взаимодействия Pd с CeO₂ и сделали ряд выводов о влиянии структур ПФВ. Было показано, что процесс диссоциативной адсорбции метана, как на чистой CeO₂, так и на системах, содержащих Zr и Pd, по существу, сводится к реакциям восстановления поверхности, что обуславливает корреляцию между процессом окисления метана и легкостью восстановления поверхностных площадок материала носителя. Диссоциативная адсорбция метана протекает с отделением одного из атомов водорода и образованием переходного состояния в виде метильного радикала, причем один из атомов металла на поверхности CeO₂ восстанавливается, принимая один электрон (рис. 56). Активационный барьер этой стадии находится в прямой связи со способностью поверхности к восстановлению и энергией образования кислородных вакансий.

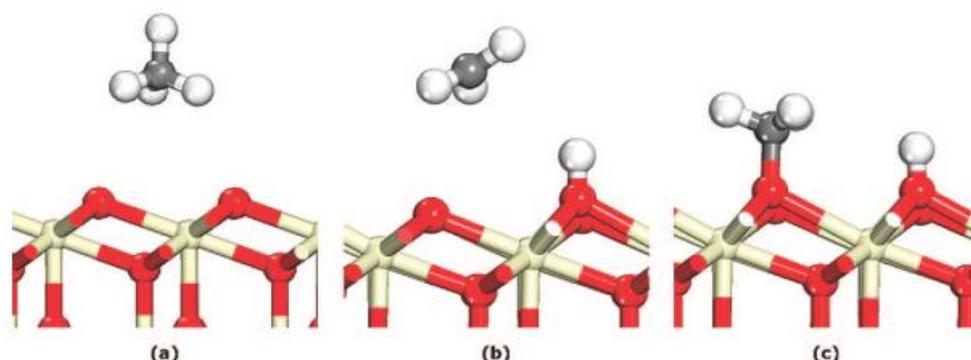


Рис. 56. Начальное (a), переходное (b) и конечное (c) состояние активации метана на CeO₂ (111) [70].

Замещение иона Ce на ион Pd в поверхностном слое диоксида церия (равно как и формирование других структур ПФВ) приводит к серьезному изменению локальной структуры поверхностного слоя, удлинению связей Ce-O и Pd-O (по сравнению с чистой PdO), уменьшению их прочности и облегчению удаления кислорода [63,70]. Аналогичный эффект наблюдается для систем Pt/CeO₂ [72,119], а также Ru/CeO₂ [84]. Было отмечено, что удаление ионов кислорода в случае с ПФВ, в отличие от чистой CeO₂, приводит к восстановлению центрального иона платинового металла [70]. Таким образом, формирование ПФВ, содержащих ионы платиновых металлов, приводит к значительному снижению энергии образования кислородных вакансий и активационного барьера адсорбции метана, что и объясняет необычное каталитическое действие рассматриваемых систем. Расчеты энергетического профиля реакции [70] показывают, что полное окисление поверхностных атомов Pd в системе Pd/CeO₂-ZrO₂ создает наиболее благоприятные условия для окисления метана. Моделирование системы Pt/CeO₂, проведенное автором работы [119], привело к аналогичным результатам и указало на наличие прямой связи между долей ионной формы металла и активностью в процессе окисления метана.

3.6.4. О применении синтезированных систем в процессах каталитической очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания.

Исследования каталитических свойств систем Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ (где Me = Pt, Pd, Ru), полученных в данной работе, показали их весьма высокую активность в реакциях, важных для очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания. В то же время, применение допированного церийоксидсодержащего носителя, обладающего высокой способностью к накоплению кислорода (OSC), обуславливает естественную привлекательность синтезированных нанесенных систем как эффективных трехфункциональных катализаторов (TWC) для очистки бензиновых выбросов (см. 1.3.2).

Проявление синергетического эффекта системы металл-носитель обуславливает высокую активность нанесенной фазы полученных катализаторов и позво-

ляет достичь сокращения затрат на дорогостоящие платиновые металлы при сохранении степени очистки в процессах каталитической очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания. Создание катализаторов с особым состоянием нанесенной фазы, характеризующимся сильным взаимодействием металл-носитель, позволяет подавить процесс миграции нанесенных частиц активной фазы, предотвращая процесс термического старения (спекания) катализатора [66,67,75,77], являющегося одной из основных проблем при эксплуатации каталитических систем очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания как бензинового, так и дизельного типа.

Стойкость нанесенной активной фазы в высокотемпературной окислительной среде (см. 1.3.3) при высоком уровне каталитической активности в реакциях окисления CH_4 , CO , сажи, даже при небольшой (0.5%) загрузке платинового металла, позволяет предложить систему $\text{Pt/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ в качестве активного компонента окислительных катализаторов очистки дизельных выбросов (DOC). Стойкость данной системы к окислительно-восстановительному циклированию при температурах до 800°C (обусловленная стойкостью ПФВ) позволяет подавить процесс спекания частиц нанесенной фазы во время эксплуатации катализатора в среде с переменным составом [75,77]. Комбинация высокой каталитической активности в реакции восстановления NO ($\text{CO} + \text{NO}$), а также отмеченная термическая стойкость системы $\text{Pt/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ позволяют предложить ее применение в качестве высокоэффективного трехфункционального (TWC) катализатора для очистки выбросов бензиновых двигателей.

Высокая активность системы $\text{Ru/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ в процессе окисления сажи (в условиях реалистичного "слабого контакта"), высокая эффективность при малом содержании нанесенного металла, а также относительная дешевизна рутения представляют большой интерес для использования системы в качестве активного компонента каталитических сажевых фильтров (CSF), применяемых в очистке дизельных выбросов. По данным обзора [107], средняя температура отходящих газов дизельных двигателей составляет от 150 до 500°C , а при нормальном режиме работы двигателя составляет $300-400^\circ\text{C}$. Система $\text{Ru/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ демонст-

рирует высокое каталитическое действие при изотермическом окислении сажи даже при 400°C, скорость окисления может достигать $81.6 \text{ мг} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$, что позволяет удалять до 11г сажи в час (среднее выделение 3-11г/ч при скорости авто в 90 км/ч) с помощью 135г 0.5% Ru-системы, содержащей всего 0.68г рутения. В тоже время, невысокая рабочая температура сажевых фильтров позволяет ликвидировать основную проблему Ru-катализаторов – летучесть высших оксидов Ru (наблюдаемую при температурах выше 600°C [220]) за счет стабилизации нанесенной фазы путем формирования структур взаимодействия металл-носитель. Комбинация указанных факторов, позволяет рекомендовать применение 0.5% Ru системы в качестве эффективного каталитического слоя CSF, обладающего значительно меньшей стоимостью по сравнению с классическими Pt-системами.

Легкость отравления палладия серой и низкая активность его оксидных фаз в условиях окисляющей среды (см. 1.3.3) приводят к невозможности использования системы $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ в составе окисляющих катализаторов очистки дизельных выбросов (DOC). Тем не менее, улучшение качества топлив (снижение содержания серы) и циклические условия работы бензиновых двигателей, позволяют использовать систему в составе TWC катализаторов, обладающих высокой активностью при использовании вместо платины более дешевого палладия.

В заключение стоит отметить, что особый характер каталитического действия активных центров ПФВ в составе полученных нанесенных систем $\text{Me}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ (где $\text{Me} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$), не ограничивает возможности их применения лишь процессами очистки выбросов, но и позволяет ожидать высокой эффективности полученных материалов в целом ряде важных промышленных каталитических процессов (см. 1.3.5).

4. Выводы.

1. На основе проведенного литературного обзора были определены условия, необходимые для получения наноструктурированных нанесенных катализаторов типа Me/CeO_2 ($Me=Pt, Pd, Ru$), содержащих значительные количества структур взаимодействия между нанесенным компонентом и носителем (ПФВ). В качестве носителя выбрана сложная допированная система $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$, обладающая повышенным значением кислородной накопительной способности (OSC), а также значительным числом структурных дефектов (трехзарядных ионов и кислородных вакансий), способствующих формированию взаимодействия с активной фазой и обеспечивающих высокие каталитические свойства нанесенных систем. В качестве прекурсоров наносимых платиновых металлов были выбраны ацетилацетонаты $Ru(III)$, $Pt(II)$ и $Pd(II)$, обладающие реакционной способностью по отношению к материалу носителя и обеспечивающие высокую дисперсность нанесенной фазы. Предложен метод синтеза нанесенных катализаторов (Pt, Pd, Ru)/ $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ с использованием ацетилацетонатных прекурсоров, обеспечивающий условия для формирования сильного взаимодействия металл-носитель.

2. Произведен синтез ацетилацетонатов $Pt(II)$, $Pd(II)$ и $Ru(III)$, сложного оксидного носителя $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$, а также нанесенных катализаторов (Pt, Pd, Ru)/ $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$, содержащих от 0.5 до 2 мас. % платинового металла. Определены их физические, структурные и текстурные свойства. Исследована каталитическая активность полученных нанесенных катализаторов в реакциях окисления CO , CH_4 , сажи, а также реакции $CO+NO$.

3. Исследованы физические и химические процессы, протекающие при синтезе нанесенных катализаторов. Установлена картина генезиса ацетилацетонатных прекурсоров и его связь с образованием структур взаимодействия металл – носитель (ПФВ). Показано, что определяющей стадией для формирования ПФВ является стадия термолиза, в процессе которого осуществляется химическое взаимодействие между ацетилацетонатными комплексами и материалом носителя, протекающее преимущественно по механизмам “термолиза с переносом про-

тона” и механизму “диссоциативной адсорбции”. Оба процесса взаимодействия протекают до достижения температуры окислительного термолиза лигандов ($\sim 200^\circ\text{C}$) и приводят к закреплению комплексов на поверхности с образованием контакта Me-O-Ce. Дальнейшее нагревание при доступе кислорода воздуха ($\sim 500^\circ\text{C}$) приводит к формированию оксидных фаз ПФВ и кристаллических оксидов платиновых металлов.

4. 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 термолиза в воздушной среде.

5. Исследование строения фаз ПФВ в 2% Pt-катализаторе с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) показало наличие, по меньшей мере, трех видов структур сильного взаимодействия, представляющих собой смешанные оксидные соединения в поверхностном слое материала носителя. Обнаруженные структуры ПФВ включают плоские (один атомный слой) двумерные оксидные кластеры, закрепленные на (111) поверхности носителя, поверхностные твердые растворы замещения типа $\text{Pt}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, а также линейные цепочечные структуры из группировок $[\text{PtO}_4]$, сформированные на (110) грани твердого раствора $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$. Строение наблюдаемых фаз ПФВ находится в согласии с данными EXAFS спектроскопии и позволяет объяснить результаты РФЭС и XANES исследований.

6. Количественная оценка содержания ПФВ в составе полученных Pt, Ru и Pd-катализаторов при помощи РФЭС и XAFS спектроскопии указывает на усиле-

ние взаимодействия металл-носитель в ряду $Ru < Pd < Pt$. Активность синтезированных образцов в процессах окисления CO и CH_4 (при одинаковом содержании нанесенного металла) изменяется в аналогичной последовательности. Прямая связь между активностью полученных катализаторов и содержанием структур ПФВ является убедительным доказательством того, что структуры ПФВ являются причиной высокой каталитической активности систем $(Pt,Pd,Ru)/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ являясь основным типом активных центров. Для количественной оценки степени взаимодействия металл-носитель удобно использовать величину содержания нуль-валентного металла, образованного в результате восстановительной обработки катализаторов. Снижение количества последнего отвечает увеличению содержания ПФВ и усилению взаимодействия металл-носитель. Результаты проведенных исследований указывают на следующий валентный состав нанесенных металлов в составе восстановленных 2% систем $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ (по данным XANES): $Me = Ru$ – 42% Ru^0 , 12% Ru^{3+} и 46% Ru^{4+} ; $Me = Pd$ - 19% Pd^0 , 81% Pd^{2+} ; $Me = Pt$ - 63% Pt^{4+} и 37% Pt^{2+} , что соответствует усилению взаимодействия в ряду $Ru < Pd < Pt$.

7. Необычно высокие каталитические свойства структур ПФВ связаны с специфичными процессами, протекающими на границе раздела между нанесенной фазой и носителем. Формирование ПФВ приводит к ослаблению связей металл-кислород, как в составе самой фазы взаимодействия, так и в прилегающих к ней площадках материала носителя, а также активирует интенсивные процессы переноса через границу раздела металл-носитель (спиловер). Наличие вышеперечисленных наноструктурных эффектов обуславливает нестандартный вид каталитического акта в системах, содержащих фазы ПФВ. Имеется ряд серьезных доводов в пользу того, что каталитические реакции на структурах ПФВ отвечают стадийному механизму Марса Ван Кревелена, включающего участие кислорода из решетки материала носителя. Предполагаемая картина каталитического акта (на примере окисления CO) состоит из 5 стадий: адсорбции молекул CO на поверхности оксидных структур ПФВ с образованием промежуточных соединений карбонатной или бикарбонатной природы; отщепления молекулы CO_2 с образованием

кислородной вакансии в структуре ПФВ; восполнения последней путем обратного спиловера кислорода из решетки носителя; диффузии вновь сформированной вакансии в поверхностном слое носителя; адсорбции кислорода из газовой фазы с регенерацией исходного состояния катализатора.

8. Физико-химические свойства и каталитические испытания исследованных нанесенных систем (Pt, Pd, Ru)/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ показывают, что указанные материалы имеют большие перспективы в качестве катализаторов для очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания, а также в широком круге промышленных каталитических процессов. Система Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ может быть рекомендована для окислительных катализаторов очистки дизельных выбросов (DOC), основного активного компонента ловушек NO_x (LNT), а также эффективных трехфункциональных систем очистки выбросов бензиновых двигателей (TWC). Нанесенная система Ru/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ обладает сильным каталитическим действием в процессе окисления сажи и может быть использована в качестве активного компонента сажевых фильтров с каталитическим покрытием (CSF). Несмотря на низкую устойчивость к отравлению соединениями серы, система Pd/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ может использоваться в TWC катализаторах нейтрализации бензиновых выбросов при применении топлив высокого качества, обладающих пониженным содержанием производных серы.

5. Список литературы.

1. Эмсли Д. Элементы. М.: Мир, 1993.-256 с.
2. Troveralli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials // Catalysis Reviews - Science and Engineering. 1996. Volume 38. P. 439.
3. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Скандий, иттрий, лантаниды: В 2-х т. Томск: Издательство Томского университета, 1959 - Т. 1. Кн.1. - 522 с.
4. Yao H.C., Yao Y.F.Y. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage // Journal of Catalysis. 1984. Volume 86. P. 254.
5. Trovarelli A. Catalysis by ceria and related materials. London: Imperial College Press, 2002. – 528 p.
6. Химическая энциклопедия: в 5 т. М.: Большая Российская Энциклопедия, 1988-1998. Т. 5. 1998. – 783 с.
7. Siegel D.A., Chueh W.C., Gabaly F.E., McCarty K.F., de la Figuera J., Blanco-Rey M. Determination of the surface structure of CeO₂(111) by low-energy electron diffraction // The Journal of Chemical Physics. 2013. Volume 139. P. 114703.
8. Иванова А.И. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO₂// Кинетика и катализ. 2009. т.50. №6. С. 831 - 849.
9. Бокий Г.К. Кристаллохимия. М.: Наука. 1971. – 400с.
10. Numan J.G., Robota H.J., Cohn M.J. Physicochemical properties of Ce-containing 3-way catalysts and the effect Ce on catalysts activity // Journal of catalysts. 1992. Volume. 133, Issue 2. P. 309-324.
11. Леонов А.И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л.: Наука. 1970. – 201 с.
12. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа, 2006. – 685с.
13. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: в 4-х т. М.: Наука, 1978-1982.

14. Martin D., Duprez D. Mobility of surface species on oxides. 1. Isotopic exchange of $^{18}\text{O}_2$ with ^{16}O of SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , CeO_2 , and $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Activation by noble metals // *Journal of Physical Chemistry*. 1996. Volume 100. P 9429 – 9438.
15. Perrichon V., Laachir A., Bergeret G., Frety R., Tournayan L. Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1994. Volume 90. P. 773.
16. Ricken M., Nolting J., Riess I. Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria (CeO_{2-x}) // *Journal of Solid State Chemistry*. 1984. Volume 54. P. 89.
17. Korner R., Ricken M., Nolting J., Riess I. Phase transformations in reduced ceria: Determination by thermal expansion measurements // *Journal of Solid State Chemistry*. 1989. Volume 78. P. 136.
18. Ranga-Rao G. Influence of metal particles on the reduction properties of ceria-based materials studied by TPR // *Bulletin of Materials Science*. 1999. Volume 22. P. 89.
19. Fornasiero P., Di Monte R., Ranga-Rao G., Kašpar J., Meriani S., Trovarelli A., Graziani M. Rh-Loaded $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties // *Journal of Catalysis*. 1995. Volume 151. P 168.
20. Kašpar J., Graziani M., Fornasiero P. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000. Volume 29. Chapter 184. P.159-267.
21. Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives // *Catalysis Today*. 2003. Volume 77. P. 419.
22. Trovarelli A., Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. The utilization of ceria in industrial catalysis // *Catalysis Today*. 1999. Volume 50. P. 353.
23. Laachir A., Perrichon V., Badri A., Lamotte J., Catherine E., Lavalley J.C., Fallah J.E., Hilaire L., Normand F., Quemere E., Sauvion G.N., Touret O. Reduction of CeO_2 by hydrogen. Magnetic susceptibility and fourier-transform infrared, ultraviolet and X-ray photoelectron spectroscopy measurements // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1991. Volume 87. P. 1601.
24. Fallah J.E., Boujana S., Dexpert H., Kiennemann A., Majerus J., Touret O., Villain F., Normand F.L. Redox processes on pure ceria and on Rh/CeO_2 catalyst monitored by X-ray absorption (fast acquisition mode) // *Journal of Physical Chemistry*. 1994. Volume 98. P. 5522.

25. Skorodumova N.V., Simak S.I., Lundqvist B.I., Abrikosov I.A., , B. Johansson. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria // *Physical Review Letters*. 2002. Volume 89. Issue 16. Id. 166601.
26. Yi L., Cun W., Yun G., Guanzhong L., Yanqin W. Effects of surface area and oxygen vacancies on ceria in CO oxidation: Differences and relationships // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2010. Volume 316. P. 59-64.
27. Seung-Hoon Oh, Hoflund G.B. Chemical state study of palladium powder and ceria-supported palladium during low-temperature CO oxidation // *Journal of Physical Chemistry A*. 2006. Volume 110. P. 7609–7613.
28. Vayssilov G.N., Lykhach Y., Migani A., Staudt T., Petrova G.P., Tsud N., Skala T., Bruix A., Illas F., Prince K.C., Matolin V., Neyman K.M., Libuda J. Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles // *Nature Materials*. 2011. Volume 10. P. 310–315.
29. Shyu J.Z., Weber W.H., Gandhi H.S. Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria // *Journal of Physical Chemistry*. 1988. Volume 92. P. 4964.
30. Maestro P., Huguenin D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century // *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. Volume 225. P. 520.
31. Ranga-Rao G., Kašpar J., Meriani S., Monte R.D., Graziani M. NO decomposition over partially reduced metalized CeO₂-ZrO₂ solid solutions // *Catalysis Letters*. 1994. Volume 24. P. 107.
32. Ranga-Rao G., Fornasiero P., Di Monte R., Kašpar J., Vlaic G., Balducci G., Meriani S., Gubitosa G., Cremona A., Graziani M. Reduction of NO over partially reduced metal-loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions // *Journal of Catalysis*. 1996. Volume 162. P. 1.
33. Fornasiero P., Ranga-Rao G., Kašpar J., Erario F.L., Graziani M. Reduction of NO by CO over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts evidence for a support-promoted catalytic activity // *Journal of Catalysis*. 1998. Volume 175. P. 269.
34. Ranga-Rao G., Fornasiero P., Kaspar J., Meriani S., Monte R.D., Graziani M. NO decomposition over partially reduced metallized CeO₂ containing catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1995. Volume 96. P. 631.
35. A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungría, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria. Influence of thermal sintering on the activity for CO-O₂ and CO-O₂-NO stoichiometric reactions over Pd/(Ce, Zr)O_x/Al₂O₃ catalysts // *Applied Catalysis B*. 2002. Volume 38. P. 151.

36. Yucai H., Ping. Y., Tao L., Wei J., Bing L. Rare earth doping effects on properties of ceria-zirconia solid solution // Journal of Rare Earths. 2006. Volume 24. Issue 1, P. 86-89.
37. Mei L., Zhaogang L., Yanhong H., Mitang W., Hangquan L. Effect of doping elements on catalytic performance of CeO₂-ZrO₂ solid solutions // Journal of Rare Earths. 2008. Volume 26. Issue 3. P. 357-361.
38. Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко Н.М., Рычков В.Н., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Исследование кислородной емкости церийсодержащих оксидов различного состава для катализаторов очистки выхлопных газов автомобилей // Катализ в промышленности. 2007. № 6. С. 39-44.
39. Mikulova J., Rossignol S., Gerard F., Mesnard D., Kappenstein C., Duprez D. Properties of cerium–zirconium mixed oxides partially substituted by neodymium: Comparison with Zr–Ce–Pr–O ternary oxides. // Journal of Solid State Chemistry. 2006. Volume 179. P. 2511-2520.
40. Wen M.F., Yang D., Chen J., Song C.L., Gu Y.W. Catalytic studies on the mixed ceria-zirconia doped La³⁺, Pr³⁺ or Mn⁴⁺ // Solid State Phenomena. 2007. Volume 121-123. P. 323-326.
41. 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}O₂ где М-редкоземельный металл, в реакции окисления монооксида углерода // Катализ в промышленности. 2013. № 3. С. 55-59.
42. Либерман Е.Ю., Малютин А.В., 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.
43. Tauster S.J, Fung S.C., Garten R.L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide // Journal of the American Chemical Society. 1978. Volume 100. P. 170.
44. Resasco D.E., Haller G.L. A Model of Metal-Oxide Support Interaction for Rh on TiO₂ // Journal of Catalysis. 1983. Volume 82. P. 279.
45. Bernal S., Calvino J.J., Cauqui M.A., Gatica J.M., Larese C., Perez-Omil J.A., Pintado J.M. Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM: noble metal) catalysts // Catalysis Today. 1999. Volume 50. P. 175.
46. Leitenburg C., Trovarelli A., Kašpar J. A Temperature-programmed and transient kinetic study of CO₂ activation and methanation over CeO₂ supported noble metals // Journal of Catalysis. 1997. Volume 166. P. 67.

47. Datye A.K., Kalakkad S.K., Yao M.H., Smith D.J. Comparison of metal-support interactions in Pt/TiO₂ and Pt/CeO₂ // *Journal of Catalysis*. 1995. Volume 155. P. 148.
48. Bunluesin T., Gorte R.J., Graham G.W. CO oxidation for the characterization of reducibility in oxygen storage components of three-way automotive catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 1997. Volume 14. P. 105.
49. Imamura S., Yamashita T., Hamada R., Saito Y., Nakao Y., Tsuda N., Kaito C. Strong interaction between rhodium and ceria // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1998. Volume 129. P. 249.
50. Belyaev V.D., Politova T.I., Marina O.A., Sobyenin V.A. Internal steam reforming of methane over Ni-based electrode in solid oxide fuel cells // *Applied Catalysis A: General*. 1995. Volume 133. P. 47.
51. Niwa Y., Aika K. The effect of lanthanide oxides as a support for ruthenium catalysts in ammonia synthesis // *Journal of Catalysis*. 1996. Volume 162. P. 138.
52. Meriaudeau P., Dutel J.F., Dufaux M., Naccache C. Further investigation on metal-support interaction: TiO₂, CeO₂, SiO₂ supported platinum catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1982. Volume 11. P. 95.
53. Bensalem A., Bozon-Verduraz F., Perrichon V. Spillover H₂ Pd/CeO₂: Palladium-Ceria Catalysts: reversibility of hydrogen chemisorptions and redox phenomena // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1995. Volume 91. Issue 14. P. 2185.
54. Christou S.Y., Efstathiou A.M. Back and Forward Spillover O₂ Pd/CeO₂: Effects of Pd particle size on the rates of oxygen back-spillover and CO oxidation under dynamic oxygen storage and release measurements over Pd/CeO₂ catalysts // *Topics in Catalysis*. 2007. Volume. 42–43. P. 351.
55. Mitchel M.D., Vannice M.A. Adsorption and catalytic behavior of palladium dispersed on rare earth oxides // *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 1984. Volume 23. P. 88.
56. Bernal S., Calvino J.J., Cifredo G.A., Rodriguez-Izquierdo J.M., Perrichon V., Laachir A. Reversibility of hydrogen chemisorption on a ceria-supported rhodium catalyst // *Journal of Catalysis*. 1992. Volume 137. P. 1.
57. Bernal S., Calvino J.J., Cauqui M.A., Cifredo G.A., Jabacho A., Rodriguez-Izquierdo J.M. Metal-support interaction phenomena in rhodium/ceria and rhodium/titania catalysts: comparative study by high-resolution transmission electron spectroscopy // *Applied Catalysis A: General*. 1991. Volume 99. P. 1.

58. Sanchez M.G., Gazquez J.L. Oxygen Vacancy Model in Strong Metal-Support interaction // *Journal of Catalysis*. 1997. Volume 104. P. 120.
59. Haneda M., Mizushima T., Kakuta N., Synergistic Effect between Pd and Nonstoichiometric Cerium Oxide for Oxygen Activation in Methane Oxidation // *Journal Of Physical Chemistry B*. 1998. Volume 102. P. 6579.
60. Bera P., Patil K.C., Jayaram V., Subbanna G.N., Hegde M.S. Ionic dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by combustion method: effect of metal–ceria interaction on catalytic activities for NO reduction and CO and hydrocarbon oxidation // *Journal of Catalysis*. 2000. Volume 196. P. 293–301.
61. Matsumura Y., Shen W., Ichihashi Y., Okumura M. Low-temperature methanol synthesis catalyzed over ultrafine palladium particles supported on cerium oxide // *Journal of Catalysis*. 2001. Volume 197. P. 267–272.
62. Priolkar K.R., Bera P., Sarode P.R., Hegde M.S., Emura S., Kumashiro R., Lalla N.P. Formation of Ce_{1-x}Pd_xO₂ - solid solution in combustion-synthesized Pd/CeO₂ catalyst: XRD, XPS, and EXAFS investigation // *Chemistry of Materials*. 2002. Volume 14. P. 2120 – 2128.
63. Colussi S., Gayen A., Camellone M.F, Boaro M., Llorca J., Fabris S., Trovarelli A. Nanofaceted Pd-O sites in Pd-Ce surface superstructures: enhanced activity in catalytic combustion of methane // *Angewandte Chemie International Edition*. 2009. Volume 48. P. 8481 – 8484.
64. Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Danilova I.G., Gulyaev R.V., Amosov Y.I., Kuznetsov P.A., Polukhina I.A., Koscheev S.V., Zaikovskii V.I., Noskov A.S. Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation // *Catalysis Today*. 2009. Volume 144. P. 201–211.
65. Mayernick A.D., Janik M.J. Ab initio thermodynamic evaluation of Pd atom interaction with CeO₂. *Surfaces* // *Journal of Chemical Physics*. 2009. Volume 131. P. 084701.
66. Hinokuma S., Fujii H., Okamoto M., Ikeue K., Machida M. Metallic Pd nanoparticles formed by Pd-O-Ce interaction: a reason for sintering-induced activation for CO oxidation. // *Chemistry of Materials*. 2010. Volume 22. P. 6183–6190.
67. Hosokawa S., Taniguchi M., Utani K., Kanai H., Imamura S. Affinity order among noble metals and CeO₂ // *Applied Catalysis A: General*. 2005. Volume 289. P. 115–120.
68. Luo M., Hou Z., Yuan X., Zheng X. Characterization study of CeO₂ supported Pd catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation // *Catalysis Letters*. 1998. Volume 50. P. 205.

69. Xiao L., Sun K., Xu X., Li X. Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO₂ prepared by deposition–precipitation method // *Catalysis Communications*. 2005. Volume 6. P. 796.
70. Mayernick A.D., Janik M.J. Methane activation and oxygen vacancy formation over CeO₂ and Zr, Pd substituted CeO₂ surfaces // *Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Volume 112. P. 14955 – 14964.
71. Гуляев Р.В. Взаимодействие палладия с поверхностью церий-содержащих носителей и роль поверхностных фаз в низкотемпературном окислении СО: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Н., 2010. 16 с.
72. Yang Z., Lu Z., Luo G. First-principles study of the Pt/CeO₂ (111) interface // *Physical Review B*. 2007. Volume 76. P. 075421.
73. Takeguchi T., Manabe S., Kikuchi R., Eguchi K., Kanazawa T., Matsumoto S., Ueda W. Determination of dispersion of precious metals on CeO₂ -containing supports // *Applied Catalysis A: General*. 2005. Volume 293. P. 91–96.
74. Bera P., Priolkar K.R., Gayen A., Sarode P.R., Hegde M.S., Emura S., Kumashiro R., Jayaram V., Subbanna G.N. Ionic dispersion of Pt over CeO₂ by the combustion method: Structural Investigation by XRD, TEM, XPS, and EXAFS // *Chemistry of Materials*. 2003. Volume 15. P. 2049 – 2060.
75. Nagai Y., Hirabayashi T., Dohmae K., Takagi N., Minami T., Shinjoh H., Matsumoto S. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide–support interaction // *Journal of Catalysis*. 2006. Volume 242. P. 103–109.
76. Lin W., Herzing A.A., Kiely C.J., Wachs I.E. Probing metal - support interactions under oxidizing and reducing conditions: in situ raman and infrared spectroscopic and scanning transmission electron microscopic - x-ray energy-dispersive spectroscopic investigation of supported platinum catalysts // *Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Volume 112. P. 5942 – 5951.
77. Yasutaka Nagai, Kazuhiko Dohmae, Yasuo Ikeda, Nobuyuki Takagi, Naoyuki Hara, Toshitaka Tanabe, Gemma Guilera, Sakura Pascarelli, Mark A. Newton, Naoki Takahashi, Hirofumi Shinjoh, Shinichi Matsumoto. In situ observation of platinum sintering on ceria-based oxide for autoexhaust catalysts using Turbo-XAS // *Catalysis Today* 175 (2011) 133–140.
78. Shaoxia Y., Wanpeng Z, Xingang W. Influence of the structure of TiO₂, CeO₂ and CeO₂-TiO₂ supports on the activity of Ru catalysts in the catalytic wet air oxidation of acetic acid // *Rare Metals*. Volume 30. Issue 5. P. 488.

79. Shimura S., Miura H., Wada K., Hosokawa S., Yamazoe S., Inoue M. Ceria-supported ruthenium catalysts for the synthesis of indole via dehydrogenative N-heterocyclization // *Catalysis Science & Technology*. 2011. Volume 1. P. 1340 – 1346.
80. Hosokawa S., Kanai H., Utani K., Taniguchi Y., Saito Y., Imamura S. State of Ru on CeO₂ and its catalytic activity in the wet oxidation of acetic acid // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003. Volume 45. P. 181 – 187.
81. Satsuma A., Yanagihara M., Ohyama J., Shimizu K. Oxidation of CO over Ru/ceria prepared by self-dispersion of Ru metal powder into nano-sized particle // *Catalysis Today*. 2013. Volume 201. P. 62 – 67.
82. Singh P., Hegde M.S. Ce_{1-x}Ru_xO_{2-δ} (x =0.05, 0.10): A New High Oxygen Storage Material and Pt, Pd-Free Three-Way Catalyst // *Chemistry of Materials*. 2009. Volume 21. P 3337–3345.
83. Wada K., Hosokawa S., Inoue M. Development of ceria-supported ruthenium catalysts effective for various synthetic reactions // *Catalysis Surveys from Asia*. 2011. Volume 15. P. 1–11.
84. Hsin-Tsung Chen. First-Principles Study of CO Adsorption and Oxidation on Ru-Doped CeO₂ (111) Surface // *Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Volume 116. P. 6239 – 6246.
85. Liu W., Flytzani-Stephanopoulos M. Transition metal-promoted oxidation catalysis by fluorite oxides: A study of CO oxidation over Cu-CeO₂ // *Chemical Engineering Journal*. 1996. Volume 64. P. 283.
86. Li Y., Fu Q., Flytzani-Stephanopoulos M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2000. Volume 27. P. 179.
87. Wang X., Gorte R.J. The effect of Fe and other promoters on the activity of Pd/ceria for the water-gas shift reaction // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Volume 247. P. 157.
88. Montoya J.A., Romero-Pascual E., Gimon C., Del Angel P., Monzón A. Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂–CeO₂ catalysts prepared by sol–gel // *Catalysis Today*. 2000. Volume 63. P. 71.
89. Hickey N., Fornasiero P., Kaspar J., Graziani M., Martra G., Coluccia S., Biella S., Prati L., Rossi M. Improvement of SO_x-Resistance of Silver Lean-DeNO_x Catalysts by Supporting on CeO₂-Containing Zirconia // *Journal of Catalysis*. 2002. Volume 209. P. 271.

90. Imamura S., Okumura Y., Nishio T., Utani K., Matsumura Y. Wet-Oxidation of a Model Domestic Wastewater on a Ru/Mn/Ce Composite Catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1998. Volume 37. P. 1136.
91. Neri G., Pistone A., Milone C., Galvagno S. Wet air oxidation of p-coumaric acid over promoted ceria catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002. Volume 38. P. 321-329.
92. Henderson M.A., Perkins C.L., Engelhard M.H., Thevuthasan S., Peden C.H.F. Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of CeO₂(111) // *Surface Science*. 2003. Volume 526. P. 1.
93. Xu Z., Qi Z., Kaufman A. Effect of oxygen storage materials on the performance of proton-exchange membrane fuel cells // *Journal of Power Sources*. 2003. Volume 115. P. 40.
94. Zha S., Cheng J., Fu Q., Meng G. Ceramic fuel cells based on ceria-carbonate salt composite electrolyte // *Materials Chemistry and Physics*. 2003. Volume 77. P. 594.
95. Izu N., Shin W., Murayama N. Fast response of resistive-type oxygen gas sensors based on nano-sized ceria powder // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003. Volume 93. P. 449.
96. Farrauto R.J., Heck R.M. Catalytic converters: state of the art and perspectives // *Catalysis Today*. 1999. Volume 51. P. 351.
97. Shelef M., McCabe R.W. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? // *Catalysis Today*. 2000. Volume 62. P. 35.
98. Shelef M., Gandhi H.S. The reduction of nitric oxide in automobile emissions. Stabilisation of catalysts containing ruthenium // *Platinum Metals Review*. 1974. Volume 18. Issue 1. P. 1.
99. Gandhi H.S., Stepien H.K., Shelef M., Paper No. 750177, Society of Automotive Engineers, 1975.
100. H.S. Gandhi, H.K. Stepien, M. Shelef. Optimization of ruthenium-containing, stabilized, nitric oxide reduction catalysts // *Materials Research Bulletin*. 1975. Volume 10. P. 837.
101. G.L. Bauerle, J.D. Pinkerton, K. Nobe. // *Atmospheric Environment*. 1974. Volume 8. P. 217.

102. Voorhoeve R.J.H., Remeika J.P., Trimble L.E. Perovskites containing ruthenium as catalysts for nitric oxide reduction // *Materials Research Bulletin*. 1974. Volume 9. P. 1393.
103. Zhong Fulan, Zhong Yujiao, Xiao Yihong, Cai Guohui, Zheng Yong, Wei Kemei. Sulfur Resistance and Activity of Pt/CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ Diesel Oxidation Catalysts // *Chinese Journal of Catalysis*. 2011. Volume 32. Issue 9. P.1469.
104. Flytzani-Stephanopoulos M., Tianli Zhu, Yue Li. Ceria-based catalysts for the recovery of elemental sulfur from SO₂-laden gas streams // *Catalysis Today*. 2000. Volume 62. P. 145–158.
105. Залетова Н.В., Туракулова А.О., Кунцев С.В., Лунин В.В. // *Вестник Московского университета. Серия 2 - Химия*. 2009. Т.50. №1. С.3.
106. 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 М/Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O₂, где М – платина, палладий, рутений // *Катализ в промышленности*. 2014. № 1. с. 32.
107. Aouad S., Abi-Aad E., Aboukais A. Simultaneous oxidation of carbon black and volatile organic compounds over Ru/CeO₂ catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Volume 88. P. 249.
108. Twigg M.V., Gandhi H. 1941–2010: Contributions to the development and implementation of catalytic emissions control systems // *Platinum Metals Review*. 2011. Volume 55. Issue 1. P. 43-53.
109. Yee A., Morrison S.J., Idriss H. A Study of the reactions of ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in situ FT-IR // *Journal of Catalysis*. 1999. Volume 186. P. 279–295.
110. Shen W.J., Matsumura Y. Interaction between palladium and the support in Pd/CeO₂ prepared by deposition–precipitation method and the catalytic activity for methanol decomposition // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. Volume 153. P. 165–168.
111. Cargnello M., Delgado-Jaen J.J., Hernandez-Garrido J.C., Bakhmutsky K., Montini T., Calvino-Gamez J.J., Gorte R.J., Fornasiero P. Exceptional activity for methane combustion over modular Pd/CeO₂ subunits on functionalized Al₂O₃ // *Science*. 2012. Volume 337. P. 713.

112. Haneda M., Mizushima T., Kakuta N. Synergistic effect between Pd and non-stoichiometric cerium oxide for oxygen activation in methane oxidation // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. Volume 102. P. 6579.
113. Bozo C., Guillaume N., Herrmann J.M. Role of the ceria–zirconia support in the reactivity of platinum and palladium catalysts for methane total oxidation under lean conditions // *Journal of Catalysis*. 2001. Volume 203. P. 393–406.
114. Славинская Е.М., Гуляев Р.В., Стонкус О.А., Задесенец А.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Коренев С.В., Иванова А.С., Зайковский В.И., Данилова И.Г., Боронин А.И. Исследование низкотемпературного окисления СО на катализаторах Pd(Pt)/CeO₂, приготовленных из комплексных солей // *Кинетика и катализ*. 2011. Том 52. №2. С. 291 – 304.
115. Mingshi J., Jung-Nam P., Jeong Kuk S., Jin Hoe K., Zhenghua L., Young-Kwon P., Ji Man K. Low temperature CO oxidation over Pd catalysts supported on highly ordered mesoporous metal oxides // *Catalysis Today*. 2012. Volume 185. P. 183–190.
116. Ming Z., Xue L., Lihua Z., Chao Z., Maochu G., Yaoqiang C. Catalytic decomposition of methanol to carbon monoxide and hydrogen over palladium supported on Ce_{0.65}Zr_{0.30}La_{0.05}O₂ and La-Al₂O₃ // *Catalysis Today*. 2011. Volume 175. P. 430–434.
117. McIntosh S., Vohs J.M., Gorte R.J. Effect of precious-metal dopants on SOFC anodes for direct utilization of hydrocarbons // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2003. Volume 6. Issue 11. P. A240-A243.
118. Carlsson P.A, Skoglundh M. Low-temperature oxidation of carbon monoxide and methane over alumina and ceria supported platinum catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. Volume 101. P. 669.
119. Wei T., Zhenpeng H., Miaojun W., Stucky G.D., Metiu H., McFarland E.W. Methane complete and partial oxidation catalyzed by Pt-doped CeO₂ // *Journal of Catalysis*. 2010. Volume 273. P. 125–137.
120. Karakoti A.S., King J.E.S., Abhilash V., Sudipta S. Synthesis dependent core level binding energy shift in the oxidation state of platinum coated on ceria - titania and its effect on catalytic decomposition of methanol // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Volume 388. P. 262–271.
121. Croy J.R., Mostafa S., Heinrich H., Roldan-Cuenya B. Size-selected Pt nanoparticles synthesized via micelle encapsulation: effect of pretreatment and oxidation state on the activity for methanol decomposition and oxidation // *Catalysis Letters*. 2009. Volume 131. P. 21–32.

122. Masahiro W., Makoto U., Satoshi M. Preparation of highly dispersed Pt + Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1987. Volume 229. P. 395 – 406.
123. Fu Q., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water–gas shift catalysts // *Science*. 2003. Volume 301. P. 935–938.
124. Hai-ou Z., Jeong-Rang K., Son-Ki I. Characteristics of Pt/WO₃/CeO₂/ZrO₂ catalysts for catalytic reduction of NO by CO // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Volume 86. P. 87-92.
125. Perez-Hernandez R., Aguilar F., Gomez-Cortes A., Diaz G. NO reduction with CH₄ or CO on Pt/ZrO₂–CeO₂ catalysts // *Catalysis Today*. 2005. Volume 107–108. P. 175–180.
126. Twigg M.V., Gandhi H. 1941–2010: Contributions to the development and implementation of catalytic emissions control systems // *Platinum Metals Review*. 2011. Volume 55. Issue 1. P. 43-53.
127. Russell A., Epling W.S. Diesel Oxidation Catalysts // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 2011. Volume 53. Issue 4. P. 337-423.
128. Vargas E., Simakov A., Rangel R., Castillon F. CO oxidation over Ce-Ru-O catalysts // 20th North American Catalysis Meeting, Houston, Texas, 2007.
129. Singh P., Hegde M.S. Ce_{1-x}Ru_xO_{2-δ} (x=0.05, 0.10): A new high oxygen storage material and Pt, Pd-Free three-way catalyst // *Chemistry of Materials*. 2009. Volume 21. P. 3337–3345.
130. Mikulova J., Rossignol S., Barbier J., Mesnard D., Kappenstein C., Duprez D. Ruthenium and platinum catalysts supported on Ce, Zr, Pr-O mixed oxides prepared by soft chemistry for acetic acid wet air oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. Volume 72. P. 1–10.
131. Aouad S., Abi-Aad E., Aboukais A. Simultaneous oxidation of carbon black and volatile organic compounds over Ru/CeO₂ catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Volume 88. P. 249 – 256.
132. Miura H., Wada K., Hosokawa S., Sai M., Kondo T., Inoue M. A heterogeneous Ru/CeO₂ catalyst effective for transfer-allylation from homoallyl alcohols to aldehydes // *Chemical Communications*. 2009. P. 4112–4114.

133. White M.G. Uses of polynuclear metal complexes to develop designed dispersions of supported metal oxides // *Catalysis Today*. 1993. Volume 18. P. 73.
134. Veen J.A.R., Jonkers G., Hesselink W.H. Interaction of transition-metal acetylacetonates with γ -Al₂O₃ surfaces // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1989. Volume 85. Issue 1. P. 389.
135. Daniell W., Landes H., Fouad N.E., Knözinger H. Influence of pretreatment atmosphere on the nature of silica-supported Pd generated via decomposition of Pd(acac)₂: an FTIR spectroscopic study of adsorbed CO // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2002. Volume 178. P. 211 – 218.
136. Knowles T.S, Howells M.E, Howlin B.J, Smith G.W. Improved synthetic routes to tris (acetylacetonato) ruthenium (III) and a redetermination of the structure of the β -polymorph // *Polyhedron*. 1994. Volume 13. №14. P. 2197 - 2203.
137. Гринберг А.А. Физическая химия комплексных соединений. – Ленинград: Наука, 1972г. 435с.
138. Process for preparing palladium (II) acetylacetonate: пат. 3960909 США. Appl. No.: 539123; заявл. 01.05.76; опубл. 07.07.76.
139. Lashdaf M., Hatanpää T., Tiitta M. Volatile β -diketonato complexes of ruthenium, palladium and platinum - Preparation and thermal characterization // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2001. Volume 64. P. 1171 – 1182.
140. Werner A. Uber acetylacetonverbindungen des platins // *Chemische Berichte*. 1901. Volume 34. P. 2584.
141. Grinberg A.A., Chapurskii I. N. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1959. Volume 4. P. 137.
142. Elding L.I. Preparation and properties of the tetra-aquaplatinum(II) ion in perchloric acid solution // *Inorganica Chimica Acta*. 1976. Volume 20. P. 65 - 69.
143. Okeya S., Kawaguchi S. The Bis(β -diketonato)platinum(II) complexes // *Inorganic Syntheses*. 1980. Volume 20. P. 65.
144. Process for the preparation of platinum acetylacetonato complexes: пат. 7442820 США. Appl. No.: 12/020092; заявл. 25.01.08; опубл. 27.10.08.
145. Bonati F., Minghetti G. Mercury(II) derivatives of acetylacetone // *Journal of Organometallic Chemistry*. 1970. Volume 22. P. 1–4.

146. Lesage-Rosenberg E., Vlaic G., Dexpert H., Lagarde P., Freund E. EXAFS analysis of low-loaded palladium on alumina catalysts // *Applied catalysis*. 1986. Volume 22. P. 211 - 219.
147. Vlaic G., Bart J.C.J., Cavigiolo W., Furesi A., Ragani V., Cattania-Sabbadini M.G., Burattini E. EXAFS characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts using synchrotron radiation // *Journal of Catalysis*. 1987. Volume 107. P. 263.
148. Van-Veen J.A.R., DeJong-Versloot P.C., Van Kessel G.M.M, Fels F.J. A thermoanalytic-mass spectrometric study of oxide-supported acetylacetonates // *Thermochimica Acta*. 1989. Volume 152. P. 359 - 370.
149. Lashdaf M., Hatanpää T., Krause A.O.I., Lahtinen J., Lindblad M., Tiitta M. Deposition of palladium and ruthenium β-diketonates on alumina and silica supports in gas and liquid phase // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Volume 241. P. 51 – 63.
150. Dolev D., Shter G.E., Grader G.S. Synthesis and structural characterization of Pt/amorphous Al₂O₃ catalyst // *Journal of Catalysis*. 2003. Volume 214. P. 146 – 152.
151. Womes M., Lynch J., Bazin D., Le Peltier F., Morin S., Didillon B. Interaction between Pt(acac)₂ and alumina surfaces studied by XAS // *Catalysis Letters*. 2003. Volume 85. P. 25.
152. Kenvin J.C., White M.G., Mitchell M.B. Preparation and characterization of supported mononuclear metal complexes as model catalysts // *Langmuir*. 1991. Volume 7. P. 1198.
153. Colomer M.T., Velasco M.J. Rutile-type dense ceramics fabricated by pressureless sintering of Ti_{1-x}Ru_xO₂ powders prepared by sol-gel // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Volume. 27. P. 2369.
154. Mikami M., Nakagawa I., Shimanouchi T. Far infrared spectra and metal-ligand force constants of acetylacetonates of transition metals // *Spectrochimica Acta*. 1967. Volume 23A. P. 1037.
155. Велигжанин А.Л., Зубавичус Я.В., Чернышев А.А., Тригуб А.Л., Хлебников А.С., Низовский А.И., Худорожков А.К., Бекк Н.Э., Бухтияров В.И. In situ ячейка для исследования структуры катализаторов с использованием синхротронного излучения // *Журнал структурной химии*. 2010. т. 51. с. 26-32.
156. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010 – 456с.

158. Ravel B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel M. Newville // *Journal of Synchrotron Radiation*. 2005. Vol. 12. P. 537.
157. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др., Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука. Сиб. отд. 1988. 306 с.
159. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure // *Physical Review B*. 1998. Volume 58. P. 7565.
160. Funke H., Scheinost A.C., Chukalina M. Wavelet analysis of extended x-ray absorption fine structure data // *Physical Review B*. 2005. Volume 71. P. 094110.
161. Funke H., Chukalina M., Scheinost A.C. A new FEFF-based wavelet for EXAFS data analysis // *Journal of Synchrotron Radiation*. 2007. Volume 14. P. 426.
162. Timoshenko J., Kuzmin A. Wavelet data analysis of EXAFS spectra // *Computer Physics Communications*. 2009. Volume 180. P. 920.
163. Zhang F., Jin Q., Chan S.W. Ceria nanoparticles: Size, size distribution, and shape // *Journal of Applied Physics*. 2004. Volume 95. P. 4319.
164. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд. М.: Физматлит, 2009 – 416с.
165. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000 – 224с.
166. Arai S., Muto S., Murai J., Sasaki T., Ukyo Y., Kuroda K., Saka H. Valence change of cations in ceria-zirconia solid solution associated with redox reactions studied with electron energy-loss spectroscopy // *Materials Transactions*. 2004. Volume 45. P. 2951.
167. Rojas T.C., Ocana M. Uniform nanoparticles of Pr(III)/Ceria solid solutions prepared by homogeneous precipitation // *Scripta Materialia*. 2002. V. 46. P. 655.
168. Gao P., Wang Z., Fu W., Liao Z., Liu K., Wang W., Bai X., Wang E.. In situ TEM studies of oxygen vacancy migration for electrically induced resistance change effect in cerium oxides // *Micron*. 2010. V. 41. P. 301.
169. Yuan J., Hirayama T., Ikuhara Y., Sakuma T. Electron energy loss spectroscopy study of cerium stabilised zirconia: an application of valence determination in rare earth systems // *Micron*. 1999. V. 30. P. 141.

170. Ahn C.C., Krivanek O.L. EELS Atlas - A reference guide of electron energy loss spectra covering all stable elements. 1983. GATAN Inc.
171. Garvie L.A.J., Buseck P.R.. Determination of Ce^{4+}/Ce^{3+} in electron-beam-damaged CeO_2 by electron energy-loss spectroscopy // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1999. Volume 60. P. 1943–1947.
172. Mullins D.R., Overbury S.H., Huntley D.R. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces // *Surface Science*. 1998. Volume 409. P. 307–319.
173. Jose A. Rodriguez, Jonathan C. Hanson, Jae-Yong Kim, and Gang Liu, Ana Iglesias-Juez and Marcos Fernandez-Garcia. Properties of CeO_2 and $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ nanoparticles: X-ray absorption near-edge spectroscopy, density functional, and time-resolved X-ray diffraction studies // *Journal of Physical Chemistry B*. 2003. Volume 107. P. 3535 – 3543.
174. Huifang Xu, Yifeng Wang. Electron energy-loss spectroscopy (EELS) study of oxidation states of Ce and U in pyrochlore and uraninite – natural analogues for Pu- and U-bearing waste forms // *Journal of Nuclear Materials*. 1999. Volume 265. P. 117–123.
175. Soldatov A.V., Ivanchenko T.S., Della Longa S., Kotani A., Iwamoto Y., Bianconi A. Crystal-structure effects in the Ce L_3 -edge x-ray-absorption spectrum of CeO_2 : Multiple-scattering resonances and many-body final states // *Physical Review B*. 1994. Volume 50. P. 5074.
176. Fernandes V., Graff I.L., Varalda J., Amaral L., Fichtner P., Demaille D., Zheng Y., Schreiner W.H., Mosca D.H., Valence evaluation of cerium in nanocrystalline CeO_2 films electrodeposited on Si substrates // *Journal of The Electrochemical Society*. 2012. Volume 159. 27-33.
177. Burroughs P., Hamnett A., Orchard A. F., Thornton G. Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium// *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1976. Volume 17. P. 1686.
178. Hiroyuki F., Tomoyuki N., Satoru O., Naoki Y., Kiyofumi N., Jiri H., Karel K., Zdenek J. Valence shift of Pr ion from 3+ to 4+ in $(Pr_{1-y}Y_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ estimated by X-Ray absorption spectroscopy // *Journal of the Physical Society of Japan*. 2012. Volume 81. P. 064709.
179. Music S., Popovic S., Maljkovi M., Furi K., Gajovi A. Formation of RuO_2 and Ru by thermal decomposition of ruthenium(III)-acetylacetonate // *Journal of Materials Science Letters*. 2002. Volume 21. P. 1131.

180. Bykov A.E., Morozova N.B., Igumenov I.K., Sysoev S.V. Investigation of thermal properties of ruthenium (III) β -diketonate precursors for preparation of RuO₂ films by CVD // *Journal of Thermal Analysis*. 1996. Volume 46. P. 1551.
181. Plyuto Y.V., Babich I.V., Sharanda L.F., Marco-de-Wit A., Johannes C. Mol. Thermolysis of Ru(acac)₃ supported on silica and alumina // *Thermochimica Acta*. 1999. Volume 335. P. 87.
182. Morozova N.B., Zharkova G.I., Semyannikov P.P., Sysoev S.V., Igumenov I.K., Fedotova N.E., Gelfond N.V. Vapor pressure of precursors for CVD on the base of platinum group metals // *Journal de Physique IV - Proceedings* 11. 2001. Pr3-609.
183. Garcia-Sanchez M.F., Ortiz A., Santana G., Bizarro M., Pena J., Cruz-Gandarilla F., Aguilar-Frutis M.A., Alonso J.C. Synthesis and Characterization of nanostructured cerium dioxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Volume 93. P. 155.
184. Ristoiu T., Ciontea L., Suciu R.-C., Petrisor T. Jr., Gabor M.S., Thalmayer Gy., Petrisor T. Thermal decomposition study by DTA-TG-MS of cerium(III) acetylacetonate used as ceria thin film precursor // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008. Volume. 10, Issue. 9, P. 2223.
185. Ye X., Jinqiang M., Yuanfeng X., Hui L., Hexing L., Ping L., Xinggui Z. CO oxidation over Pd catalysts supported on different supports: A consideration of oxygen storage capacity of catalyst // *Advanced Materials Research*. 2012. Vols. 347-353. P. 3298-3301.
186. Yoshida H., Nonoyama S., Yazawa Y., Hattori T. Quantitative determination of platinum oxidation state by XANES analysis // *Physica Scripta*. 2005. Volume. 155. P. 813–815.
187. Hall M.D., Foran G.J., Zhang M., Beale P.J., Hambley T.W. XANES determination of the platinum oxidation state distribution in cancer cells treated with platinum(IV) anticancer agents // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. Volume 125. P. 7524-7525.
188. Eberhardt W., Fayet P., Cox D.M., Fu Z., Kaldor A., Sherwood R., Sondriker D. Photoemission from mass-selected monodispersed Pt clusters // *Physical Review Letters*. 1990. Volume 64. P. 780–783.
189. Jin T., Zhou Y., Mains G.J., White J. M. Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy study of CO and CO₂ on Pt/CeO₂ // *Journal of Physical Chemistry*. 1987. Volume 91. P. 5931-5937.

190. Bearden J.A., Burr A.F. Reevaluation of X-Ray atomic energy levels // *Reviews Of Modern Physics*. 1967. Volume 39. Issue 1. P. 125 - 142.
191. Гуляев Р.В. Взаимодействие палладия с поверхностью церий-содержащих носителей и роль поверхностных фаз в низкотемпературном окислении СО: дис. ... канд. хим. наук. Н., 2010. 153 с.
192. Rufus I.B., Ramakrishnan V., Viswanathan B., Kuriacose J.C. X-ray photoelectron spectroscopic studies on Pd/CdS // *Journal of Materials Science Letters*. 1993. Volume 12. P. 1536 - 1538.
193. Schlögl R., Loose G., Wesemann M., Baiker A. Oxidation of carbon monoxide over palladium on zirconia prepared from amorphous Pd-Zr alloy: II. The nature of the active surface // *Journal of Catalysis*. 1992. Volume 137. P. 139.
194. Kim K.S., Winograd N. X-Ray photoelectron spectroscopic studies of ruthenium-oxygen surfaces // *Journal of Catalysis*. 1974. Volume 35. P. 66-72.
195. Sundar-Manoharan S., Singh B. Evidence for mixed valence states of Mn and Ru in $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ using X-ray photoelectron spectroscopy // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2008. Volume 38. Issue 2. P. 148-151.
196. Yeung H., Chan H., Takoudis C.G., Weaver M.J. High-pressure oxidation of ruthenium as probed by surface-enhanced raman and X-Ray photoelectron spectroscopies // *Journal of Catalysis*. 1997. Volume 172. P. 336–345.
197. Mun C., Ehrhardt J.J., Lambert J., Madic C. XPS Investigations of ruthenium deposited onto representative inner surfaces of nuclear reactor containment buildings // *Applied Surface Science*. 2007. Volume 253. P. 7613-7621.
198. Sayan S., Suzer S., Unerb D.O. XPS and in-situ IR investigation of Ru/SiO₂ catalyst // *Journal of Molecular Structure*. 1997. Volume 410-411. P. 111 - 114.
199. Ribeiro J., Tremiliosi-Filho G., Olivi P, de Andrade A.R. XAS characterization of the RuO₂-Ta₂O₅ system local (crystal) structure // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. Volume 125. P. 449 – 460.
200. Herbert Over. Surface chemistry of ruthenium dioxide in heterogeneous catalysis and electrocatalysis: from fundamental to applied research // *Chemical Reviews*. 2012. Volume 112. P. 3356–3426.

201. Nomiya R.K., Piotrowski M.J., Juarez L. F. Da Silva. Bulk structures of PtO and PtO₂ from density functional calculations // *Physical Review B*. 2011. Volume 84. P. 100101(R).
202. Matsumura Y., Shen W.J., Ichihashi Y., Ando H. Structural change of palladium particles supported on cerium oxide in catalytic methanol synthesis // *Catalysis Letters*. 2000. Volume 68. P. 181.
203. Taylor K.C. Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems // *Catalysis Reviews, Science and Engineering*. 1993. Volume 35. P. 457.
204. Шутилов А., Зенковец Г.А., Крюкова Г.Н., Гаврилов В.Ю., Паукштис Е.А., Боронин А.И., Кошечев С.В., Цыбуля С.В. Влияние микроструктуры катализаторов Pt/CeO₂-TiO₂ на каталитические свойства в реакции окисления СО // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 49. с. 284.
205. Singh P., Hegde M.S. Ce_{1-x}Ru_xO_{2-δ} (x =0.05, 0.10): A New High Oxygen Storage Material and Pt, Pd-Free Three-Way Catalyst // *Chemistry of Materials*. 2009. Volume 21. P 3337–3345.
206. Alexeev O.S., Chin S.Y., Engelhard M.H., Ortiz-Soto L., Amiridis M.D. Effects of reduction temperature and metal - support interactions on the catalytic activity of Pt/γ-Al₂O₃ and Pt/TiO₂ for the oxidation of CO in the presence and absence of H₂ // *Journal of Physical Chemistry B*. 2005. Volume 109. P. 23430-23443.
207. Bekyarova E., Fornasiero P., Kaspar J., Graziani M. CO oxidation on Pd/ CeO₂-ZrO₂ catalysts // *Catalysis Today*. 1998. Volume 45. P. 179–183.
208. Fernandez-Garcia M., Martinez-Arias A., Salamanca L.N., Coronado J.M., Anderson J.A., Conesa J.C., Soria J. Influence of ceria on Pd activity for the CO-CO₂ reaction // *Journal of Catalysis*. 1999. Volume 187. P. 474–485.
209. Konsolakis M., Yentekakis I.V., Palermo A., Lambert R.M. Optimal promotion by rubidium of the CO + NO reaction over Pt/Al₂O₃ catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001. Volume 33. P. 293–302.
210. Martinez-Arias A., Fernández-Garcia M., Iglesias-Juez A., Hungria A.B., Anderson J.A., Conesa J.C., Soria J. New Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ three-way catalysts prepared by micro emulsion Part 2. In situ analysis of CO oxidation and NO reduction under stoichiometric CO+NO+O₂ // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001. Volume 31. P. 51–60.
211. Bera P., Hegde M.S. NO Reduction over noble metal ionic catalysts // *Catalysis Surveys from Asia*. 2011. Volume 15. P. 181–199.

212. Zamar F., Trovarelli A., de Litenburg C., Dolcetti G. CeO₂-based solid solutions with the fluorite structure as novel and effective catalysts for methane combustion // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1995. P. 965.
213. Roth D., Gelin P., Tena E., Primet M. Combustion of methane at low temperature over Pd and Pt catalysts supported on Al₂O₃, SnO₂ and Al₂O₃-grafted SnO₂ // Topics in Catalysis. 2001. Vols. 16/17, Issue 1-4. P. 77-82.
214. Kuznetsova T., Sadykov V., Batuev L., Moroz E., Burgina E., Rogov V., Kriventsov V., Kochubey D. Modified ceria-zirconia fluorite-like catalysts for the combustion of methane // Journal of Natural Gas Chemistry. 2006. Volume 15. P. 149-163.
215. Simplicio L.M.T, Branda S.T., Sales E.A, Lietti L., Bozon-Verduraz F. Methane combustion over PdO-alumina catalysts: The effect of palladium precursors // Applied Catalysis B: Environmental. 2006. Volume 63. P. 9 – 14.
216. Fu Q., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water–gas shift catalysts // Science. 2003. Volume 301. P. 935–938.
217. Bunluesin T., Putna E.S., Gorte R.J. A comparison of CO oxidation on ceria-supported Pt, Pd, and Rh. // Catalysis Letters. 1996. Volume 41. P. 1-5.
218. Jianhui Jin, Chi-Wing Tsang, Bin Xu, Changhai Liang. Solid-State Method Toward PdO-CeO₂ coated monolith catalysts for oxygen elimination under excess methane// Catalysis Letters. 2014. Volume.
219. Cordatos H., Gorte R.J. CO, NO, and H₂ adsorption on ceria-Supported Pd // Journal of Catalysis. 1996. Volume 159. P. 112–118.
220. Гинзбург С.И., Езерская Н.А. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972 – 613с.