Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи

Грабченко Мария Владимировна

# ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ Ag/CeO<sub>2</sub> И Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Ag-CeO<sub>2</sub> И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ОКИСЛЕНИИ ЭТАНОЛА, СО И САЖИ

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель доктор химических наук, профессор Водянкина Ольга Владимировна

Томск – 2019

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 Литературный обзор	12
1.1 Окисление СО	14
1.2 Горение сажи	18
1.3 Окисление ЛОС	28
1.3.1 Селективное окисление этанола	35
1.4 Выводы по главе 1	38
Глава 2 Экспериментальная часть	40
2.1 Приготовление носителей и катализаторов	40
2.1.1 Синтез CeO <sub>2</sub> и Ag/CeO <sub>2</sub> катализаторов	40
2.1.2 Синтез SiO <sub>2</sub> , Ag/SiO <sub>2</sub> и Ag-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> катализаторов	41
2.1.3 Синтез Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> катализаторов	42
2.2 Физико-химические методы исследования носителей и катализаторов	43
2.2.1 Элементный анализ	43
2.2.2 Удельная поверхность и пористость	43
2.2.3 Рентгенофазовый анализ	43
2.2.4 Просвечивающая электронная микроскопия	44
2.2.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	44
2.2.6 Спектроскопия комбинационного рассеяния	44
2.2.7 Синхронный термический анализ	45
2.2.8 Метод температурно-программированного восстановления в водороде	45
2.3 Каталитические эксперименты	45
2.3.1 Исследование каталитических свойств в реакции дегидрирования	чи
окислительного дегидрирования этанола	45
2.3.3 Окисление сажи	46
2.3.2 Окисление СО	47
Глава 3 Изучение сильного/слабого межфазного взаимодействия между компонентами в се	рии
Ад/СеО2 катализаторов	48
3.1 Исследование физико-химических свойств Ag/CeO2 катализаторов	48
3.1.1 Текстурные и структурные свойства CeO <sub>2</sub> и Ag/CeO <sub>2</sub>	48
3.1.2 Исследование структурных и морфологических особенностей катализато	ров
методом ПЭМ ВР	51

3.1.3 Исследование химического состояния поверхности катализаторов методом
РФЭС
3.1.4 Исследование кислородных вакансий катализаторов методом КР-
спектроскопии
3.1.5 Исследование реакционной способности активной поверхности катализаторов
к восстановлению методом ТПВ-H <sub>2</sub> 59
3.1.6 Исследование характера выделения кислорода из Ag/CeO <sub>2</sub> катализаторов в
режиме ТГА
3.2 Исследование каталитических свойств Ag/CeO <sub>2</sub> катализаторов
3.2.1 Окисление этанола
3.2.2 Низкотемпературное окисление СО
3.2.3 Окисление сажи
3.3 Выводы по главе 3
Глава 4. Изучение сильного/слабого межфазного взаимодействия между серебром и оксидом
церия в серии нанесенных на силикагель катализаторов
4.1 Изучение влияния добавки CeO2 на каталитические свойства системы Ag/SiO2 в
реакции дегидрирования этанола в ацетальдегид 74
4.1.1 Исследование физико-химических свойств Ag/SiO <sub>2</sub> и Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>
катализаторов74
4.1.1.1 Текстурные и структурные свойства SiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> , Ag/SiO <sub>2</sub> и
Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> материалов
4.1.1.2 Исследование структурных и морфологических особенностей катализаторов
методом ПЭМ ВР
4.1.1.3 Исследование реакционной способности активной поверхности
катализаторов к восстановлению методом ТПВ-H <sub>2</sub>
4.1.1.4 Исследование химического состояния поверхности катализаторов методом
электронной спектроскопии диффузного отражения
4.1.2 Исследование каталитических свойств Ag/SiO <sub>2</sub> и Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> катализаторов в
реакциях дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола в ацетальдегид. 82
4.2 Исследование Ag-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> катализаторов с управляемым межфазным
взаимодействием Ag-CeO2 в реакции окислительного дегидрирования этанола и
низкотемпературного глубокого окисления СО 85
4.2.1 Исследование физико-химических свойств Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> катализаторов
4.2.1.1 Текстурные характеристики, фазовый состав CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> и Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>
катализаторов

4.2.1.2 Исследование реакционной способности активной поверхности
катализаторов к восстановлению методом ТПВ-H <sub>2</sub>
4.2.1.3 Исследование структурных и морфологических особенностей катализаторов
методом ПЭМ ВР 89
4.2.1.4 Исследование химического состояния поверхности катализаторов методом
РФЭС
4.2.1.5 Исследование кислородных вакансий катализаторов методом КР-
спектроскопии
4.2.2 Исследование каталитических свойств Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> катализаторов
4.2.2.1 Исследование каталитических свойств в реакции окислительного
дегидрирования этанола
4.2.2.2 Исследование каталитических свойств в реакции окисления СО
4.3 Выводы по главе 4 97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ 102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ВВЕДЕНИЕ

#### Актуальность исследования

Химическая природа катализатора, размер частиц активных компонентов, их взаимодействие между собой и поверхностью носителя являются основными факторами, определяющими каталитические свойства. В литературе роль сильного взаимодействия металлноситель широко обсуждается с точки зрения объяснения каталитической активности и стабильности металлов VIII группы, нанесенных на оксиды переходных металлов. Электронные, геометрические и бифункциональные эффекты, возникающие в результате сильного взаимодействия металл-носитель, отвечают за активность, селективность и стабильность катализатора являются ключевыми факторами, определяющие их эффективность. Интерес к исследованиям явления взаимодействия металл-носитель существенно возрос в последние годы, что связано с возможностью разработки новых катализаторов, в первую очередь, на основе CeO<sub>2</sub> [1, 2] для защиты окружающей среды, в том числе окисления CO, переработки спиртов (биоспиртов) в ценные продукты.

В настоящее время оксид церия активно используется в качестве носителя, а также модифицирующей добавки, благодаря высокой кислородной емкости и способности регулировать концентрацию активного кислорода на поверхности катализатора в условиях реакции. Уникальные физико-химические свойства CeO<sub>2</sub> и относительно низкая стоимость серебра, по сравнению с другими благородными металлами (Pt, Pd, Ru, Au), определяет перспективность Ag-CeO<sub>2</sub> композиционных материалов как катализаторов окислительных процессов.

Исследования взаимодействия типа «металл-носитель» направлены на понимание данного эффекта, его природы и роли в каталитических превращениях. Управление взаимодействием металл-носитель для обеспечения синергетического эффекта между активными поверхностями CeO<sub>2</sub> и Ag является ключевым фактором, определяющим высокую каталитическую эффективность Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов в заданном направлении превращений. Разработка способов управления каталитическими свойствами нанесённого в малых количествах серебра, стабилизированного в виде ионов/кластеров/наночастиц, путём контроля над его взаимодействием с носителем открывает новые горизонты конструирования каталитических материалов с повышенной активностью и стабильностью в различных процессах. Ключевые особенности взаимодействия Ag-CeO<sub>2</sub> связаны с морфологическими и размерными эффектами частиц Ag и CeO<sub>2</sub>, химическим состоянием серебра, переносом электронной плотности между серебром и оксидом церием, типом и концентрацией кислородных вакансий в структуре CeO<sub>2</sub>, кислородсодержащими центрами на поверхности серебра и окислительно-восстановительными свойствами, которые обусловлены взаимодействием между  $Ag^+/Ag^0$  и  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ . В целом, выявление ключевых факторов, управляющих каталитической активностью, позволит определить подходы к созданию высокоэффективных катализаторов на основе Ag и CeO<sub>2</sub>.

### Степень разработанности темы

В 1978 году С. Таустер (Tauster) впервые ввел термин «сильное взаимодействие металлноситель» (SMSI или strong metal-support interaction) [3]. В настоящее время данный термин был в значительной степени расширен за счет развития физико-химических методов анализа, которые позволили идентифицировать структурные особенности материалов. В работе [4] выделено 12 типов взаимодействия металл-носитель.

Появление SMSI приводит к трем основным эффектам: электронному, геометрическому и бифункциональному, а их сочетание позволило авторам работы [5] разграничить понятия слабого (WMSI) и сильного (SMSI) взаимодействия металл-носитель. Работа выхода электрона из благородного металла является одним из основных факторов, вызывающих появление эффекта SMSI [6]. Ад имеет работу выхода электрона 4,26 эВ, что ниже работы выхода из Pt (5,65 эВ), но близко к значениям 4,71 эВ для Ru и 4,98 эВ для Rh [7]. Эффект SMSI для Ru-содержащих катализаторов описан в литературе [8, 9]. Таким образом, относительно низкое значение работы выхода электрона для Ag не является препятствием для появления эффекта межфазного взаимодействия. Кроме того, работа выхода электрона из металла зависит от размера его наночастиц, наличия примесей и т. д. В работе [10] показано, что энергии ионизации для металлических кластеров (в том числе Ag) значительно выше по сравнению с энергией работы выхода электрона из объема частиц металла.

Несмотря на исследования в этой области, роль различных типов взаимодействия металл-носитель в Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторах для окислительных процессов мало освещена в литературе. Так, авторами [11] были синтезированы Ag@CeO<sub>2</sub> наносферы со структурой согеshell, обладающие активностью в окислении CO. В работе [12] проанализированы экспериментальные зависимости температуры восстановления образцов CeO<sub>2</sub>/M/SiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>/M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в режиме TПВ-H<sub>2</sub> от работы выхода электронов для ряда металлов Pt, Pd, Ru, Rh, а также Ag и Au. Для всех образцов получены линейные зависимости температуры восстановления от работы выхода электрона из металла, что свидетельствует о близком механизме взаимодействия CeO<sub>2</sub> с металлическими наночастицами. Однако, каталитическая активность полученных образцов не изучалась. Таким образом, изучение основных особенностей взаимодействия Ag–CeO<sub>2</sub> на стадии приготовления катализаторов, а также изменения их каталитической активности в контексте явления сильного взаимодействия металл-носитель является актуальной задачей.

6

В связи с чем, настоящая работа сфокусирована на разработке серебросодержащих катализаторов с контролируемым межфазным взаимодействием между Ag и CeO<sub>2</sub>, исследование особенностей строения межфазных границ Ag-CeO<sub>2</sub> и изучению влияния данного взаимодействия на каталитическую активность в реакциях селективного и глубокого окисления этанола, сажи и CO.

<u>Целью работы</u> является установление влияния условий синтеза Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов (массивных и нанесенных на SiO<sub>2</sub>) на межфазное взаимодействие между компонентами и его влияния на каталитическую активность в процессах селективного и глубокого окисления этанола, окисления сажи и низкотемпературного окисления CO.

# В рамках достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтезировать две серии катализаторов (Ag/CeO<sub>2</sub> и Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) различными способами (метод соосаждения и метод пропитки) для исследования факторов, определяющих наличие взаимодействия металл-оксид переходного металла;

2. Исследовать особенности химического состояния Ag и CeO<sub>2</sub> в Ag-CeO<sub>2</sub> и Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторах методом РФЭС в зависимости от способа приготовления, определить химический состав Ag и CeO<sub>2</sub> на поверхности катализаторов;

3. Исследовать структуру синтезированных образцов методом ПЭМВР для определения размеров частиц образующихся фаз, их распределения на поверхности и в объеме, а также исследовать строение межфазных границ, в том числе с точки зрения наличия общих структур, образующихся в результате взаимодействия активных компонентов;

4. Изучить влияние способа приготовления на дефектность структуры CeO<sub>2</sub> в составе синтезированных Аg-содержащих катализаторов методом КР-спектроскопии;

5. Исследовать реакционную способность поверхности образцов в режиме ТПВ-Н<sub>2</sub> для определения взаимодействия между активными компонентами;

6. Определить роль межфазного взаимодействия межу компонентами в составе нанесенных Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов в селективном окислении этанола в ацетальдегид;

7. Определить роль межфазного взаимодействия межу компонентами в составе Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов в реакциях глубокого окисления CO и сажи.

# Научная новизна

Впервые показано влияние условий синтеза массивных и нанесенных бикомпонентных Ag-CeO<sub>2</sub> и Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов на тип межфазного взаимодействия компонентов. Установлено, что окислительно-восстановительная реакция между ионами Ce(III) и Ag(I), протекающая на стадии совместного осаждения прекурсоров или пропитки предвосстановленного кристаллического CeO<sub>2</sub> или CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, сопровождающаяся электронным переносом, приводит к усилению межфазного взаимодействия Ag-CeO<sub>2</sub>. Впервые комплексом физико-химических методов анализа проведено системное изучение межфазного взаимодействия между частицами серебра и оксида церия (в том числе на поверхности SiO<sub>2</sub>): установлена связь между способом приготовления, определяющим взаимодействие между ионами Ce(III) и Ag(I), дефектной структурой и морфологическими свойствами катализаторов. *Впервые* показано образование эпитаксии между кластерами серебра и поверхностью CeO<sub>2</sub> для катализаторов с усиленным Ag-CeO<sub>2</sub> межфазным взаимодействием.

Впервые выявлена связь между типом межфазного взаимодействия (слабое/сильное) в системе Ag-CeO<sub>2</sub> и каталитическими свойствами в селективном окислении этанола, глубоком окислении CO и сажи. Показано, что сильное взаимодействие компонентов на межфазной границе Ag-CeO<sub>2</sub> приводит к увеличению активности систем в реакции низкотемпературного селективного превращения этанола в ацетальдегид, низкотемпературного окисления CO и сгорания сажи за счёт формирования кластеров Ag на поверхности CeO<sub>2</sub>, в том числе в результате обмена электронной плотностью с CeO<sub>2</sub>.

<u>Теоретическая значимость работы</u> заключается в выявлении основных способов управления межфазными взаимодействиями в системе металл-носитель на основе понимания его влияния на дефектную структуру, морфологию, реакционную способность поверхности катализатора и его каталитическую активность в окислительных процессах. В рамках диссертационного исследования представлен поиск новых подходов к решению таких фундаментальных проблем как: предвидение каталитической активности, получение материалов с заданными функциональными (в частности каталитическими) свойствами, выявление закономерностей протекания процессов на границах наноразмерных фаз благородный метал/оксидный носитель, изучение особенностей превращения органических веществ на поверхности катализаторов.

**Практическое значение работы** заключается в разработке подходов целенаправленного управления каталитическими свойствами Ag/CeO<sub>2</sub> и Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов, путём варьирования силы взаимодействия металл-носитель. Использование сильного взаимодействия позволяет решить ряд важных для катализаторов задач, а именно: обеспечение снижения содержания благородного металла в катализаторе за счёт его стабилизации в виде кластеров/наночастиц, прочносвязанных с поверхностью CeO<sub>2</sub>; повышение устойчивости активного компонента к агломерации за счёт химического связывания с поверхностью носителя. Результаты работы используются для создания катализаторов процессов селективного окисления этанола (биоэтанола), низкотемпературного окисления CO и сгорания сажи. Таким образом, полученные данные имеют широкие перспективы применения в процессах получения ацетальдегида из этанола, а также в области эффективной очистки газовых и твердых выбросов двигателей внутреннего сгорания.

8

#### Методология и методы диссертационного исследования

Методологическая основа исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, заключалась в:

• системном подходе к анализу современных исследований и определении основных направлений (трендов) в исследовании катализаторов с сильным взаимодействием металл-носитель;

• планировании и реализации экспериментов с использованием современных методов, аналитического и каталитического оборудования;

• применении теоретического похода к интерпретации экспериментальных данных;

• сравнении результатов экспериментов с литературными данными и обсуждении с ведущими специалистами.

### Положения, выносимые на защиту:

1. Подход к синтезу Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов, позволяющий варьировать межфазное взаимодействие между компонентами.

2. Роль состояния Ce<sup>3+</sup> на поверхности CeO<sub>2</sub>, проявляющегося в образовании эпитаксиально связанных кластеров Ag с CeO<sub>2</sub>, обеспечивающих высокую активность поверхности Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов.

3. Связь между типом межфазного взаимодействия (слабое/сильное) и каталитическими свойствами Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов в реакции селективного окисления этанола в ацетальдегид.

4. Связь между типом межфазного взаимодействия (слабое/сильное) и каталитическими свойствами Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов в реакции низкотемпературного окисления CO.

5. Участие слабосвязанных кластеров Ag с поверхностью катализатора как активных центров в реакции низкотемпературного окисления CO в диапазоне температур от -5 до 30 °C.

<u>Достоверность полученных результатов</u> обусловлена воспроизводимостью результатов выявленных закономерностей для одинаковых объектов исследования, сравнением полученных экспериментальных результатов с литературными данными, применением современных приборов и методов, качественной оценкой экспертов и специалистов.

# Апробация работы

Результаты, изложенные в работе, докладывались и обсуждались на II Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2014, Самара, Россия), 17<sup>th</sup> International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (2015, Utrecht, The Netherlands), XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources" (2015, Каzan, Russia), Всероссийской школе-конференции «Химия под знаком Сигма» (2016,

Омск, Россия), 16<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, the Fundamentals and Applications of Cerium Dioxide in Catalysis "FACC-2016" (2016, Beijing, China), IV International scientific schoolconference for young scientists in memory of Professor L.N. Kurina "Catalysis: from science to industry" (2016, Tomsk, Russia), V Всероссийской молодежной научной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (2016, Омск, Россия), III Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2017, Нижний Новгород, Россия), 13<sup>th</sup> European Congress on Catalysis "A bridge to the future" (2017, Florence, Italy), 8<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysis and XII European Workshop Meeting on Innovation in Selective Oxidation Catalysis (2017, Krakow, Poland), 5<sup>th</sup> International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (2018, Moscow, Russia), 8<sup>th</sup> Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (2018, Yokohama, Japan).

Работа выполнена при поддержке программы повышения конкурентоспособности ТГУ, проект 8.2.19.2017 «Управление реакционной способностью катализаторов на базе понимания механизмов совместного действия активных центров наночастиц металла и редокс-оксидов» (2017-2018); проект 8.2.03.2018 «Конструирование активных центров заданной локальной геометрии на поверхности катализаторов для процессов целевой конверсии углеводородов и биовозобновляемого сырья» (2018-2019 гг.); гранта Президента РФ, проект № МК-2015.2017.3 «Разработка нанесённых серебряных катализаторов с заданным взаимодействием металлноситель для управления каталитическими свойствами в реакциях низкотемпературного окисления органических веществ» (2017-2018 г.); гранта РНФ, проект №18-73-10109 «Разработка принципов управления каталитическими свойствами нанесённых катализаторов путём контроля взаимодействия активный-компонент носитель (2018-2021).

#### <u>Публикации</u>

По материалам диссертации опубликовано 20 работ, из них 4 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий (в том числе 3 статьи в зарубежных журналах, индексируемых Web of Science, и 1 статья в российском научном журнале, переводная версия которого индексируется Scopus), 16 публикаций в сборниках материалов зарубежных симпозиумов, международных и всероссийских научных и научно-практических конференций.

<u>Личный вклад автора</u> состоит в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, выявлении актуальных направлений исследований в результате анализа отечественной и зарубежной литературы по теме исследования. Диссертантом предложены подходы к получению катализаторов с контролируемой межфазной границей металл-носитель, проведён синтез каталитических систем. Диссертант принимал участие в получении, обработке и интерпретации данных физико-химических методов и каталитических исследований, написании тезисов и статей. Автор лично выступал с докладами на всероссийских и международных конференциях. Все экспериментальные результаты, приведенные в работе, кроме некоторых физико-химических методов исследования, получены самим автором.

#### Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует специальности 02.00.04 – Физическая химия по областям исследования «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» (п. 3 паспорта специальности) и «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» (п. 10 паспорта специальности).

<u>Структура и объем диссертации.</u> Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка литературы из 248 наименований. Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 11 таблиц и 26 рисунков.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данной главе представлен обзор текущего состояния проблемы в области исследований роли взаимодействия металл-носитель в катализаторах типа «благородный металл – CeO<sub>2</sub>/носитель» в изменении каталитических свойств в реакции низкотемпературного окисления CO, окисления сажи, окисления летучих органических соединения (ЛОС), а также селективного окисления этанола (биоэтанола). Особое внимание уделено катализаторам на основе серебра. Рассматриваемые реакции обсуждаются с точки зрения (1) морфологии и размерных эффектов частиц Ag и CeO<sub>2</sub>, включая их дефектную структуру, (2) химическое и зарядовое состояние серебра, (3) перенос заряда между серебром и оксидом церия (4) роль кислородных вакансий, (5) реакционная способность поверхности носителя и катализатора на его основе к восстановлению водородом. По результатам литературного обзора опубликована обзорная статья [13].

Каталитические системы на основе благородных металлов, таких как золото, палладий и платина, нанесенных на оксидные носители, достаточно интенсивно исследуются в последние десятилетия, что связано с высокой активностью таких материалов в реакциях глубокого и селективного окисления органических веществ [14]. Однако использование таких катализаторов в промышленности осложнено, в первую очередь, высокой стоимостью активного компонента. Серебросодержащие катализаторы окисления органических веществ являются более перспективными для промышленного применения, но, к сожалению, во многих каталитических реакциях они уступают по активности катализаторам на основе палладия, платины и золота [14]. В большинстве случаев низкая каталитическая активность серебросодержащих катализаторов обусловлена сложностью получения высокодисперсных частиц серебра, в то время как для других благородных металлов удается стабилизировать частицы размеров несколько нанометров. Однако в последние годы интерес к нанесённым серебряным катализаторам возрастает, что связано с недавно открытым феноменом высокой каталитической активности катализаторов типа Ag/SiO<sub>2</sub> в реакции низкотемпературного окисления СО, связанным с аномальным увеличением каталитической активности серебра при размере частиц менее 10 нм [15, 16, 17]. Также есть работы, посвящённые исследованию каталитической активности серебра, нанесённого на носители различной природы, в реакциях глубокого окисления органических веществ [18, 19, 20, 21]. Катализаторы, содержащие высокодисперсные частицы серебра, являются активными в реакциях селективного окисления спиртов в альдегиды [22].

Во многих случаях высокая активность, а иногда и высокая стабильность катализаторов на основе нанесённых благородных металлов определяется свойствами носителя. Так для

благородных металлов наиболее подходящими являются носители на основе оксидов переходных металлов: SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>x</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и др [14, 18, 20, 23, 24, 25, 26, 27]. и др. Среди упомянутых носителей CeO<sub>2</sub> вызывает большой интерес, поскольку он сочетает в себе уникальные окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства, а также высокую кислородную емкость (OSC), которые, в свою очередь, можно контролировать варьирования метода приготовления и условий обработки. путем Благодаря этим отличительным свойствам, СеО<sub>2</sub> находит широкое применение в качестве носителя и модифицирующей добавки для гетерогенных катализаторов. Катализаторы на основе CeO<sub>2</sub>, содержащие Pd [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35], Pt [36, 37, 38, 39, 40], Au [41, 42, 43, 44, 45, 46, 47], Ru [48, 49], Rh [50, 51, 52, 53] и Cu [54, 55], представляют научный интерес и широко изучены. Однако, значительная часть изученных катализаторов имеет ограниченное применение в реальных условиях из-за высокой стоимости благородных металлов (содержание палладия, платины, золота составляет 2–10 мас.%). Поэтому разработка высокоэффективных, доступных и стабильных катализаторов для реакций селективного и глубокого окисления является актуальной задачей. Эффективность и стоимость таких катализаторов связаны с правильным выбором типа активного компонента, носителя и способа приготовления [56]. Было показано, что улучшение каталитической активности катализаторов на основе Ag может быть достигнуто путем использования оксидов переходных металлов в качестве носителей и путем контроля взаимодействия металл-носитель для обеспечения синергетического эффекта между активными центрами носителя и благородного металла [5]. По этой причине, высокоактивные и относительно недорогие Ag-CeO<sub>2</sub> материалы считаются перспективными гетерогенными катализаторами полного окисления вредных органических соединений, в том числе формальдегида [57], CO [58, 59, 60], сажи [61, 62, 63, 64, 65, 66]. Ад/СеО<sub>2</sub> катализаторы можно также использовать в фото-[67] и электрокатализе [68, 69], восстановлении  $NO_x$  [58], реакции окисления метана [70], окислении СО в избытке H<sub>2</sub> (PROX CO) [20, 71], а также в биохимии изза бактерицидных свойств Ag и CeO<sub>2</sub> [72]. Следует отметить, что данные катализаторы применяются в селективном окислении органических соединений.

Несмотря на развитую пористую структуру, использование  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  не так распространено в качестве носителей по сравнению с оксидами переходных металлов, в частности CeO<sub>2</sub>. С другой стороны, для реального применения именно  $Al_2O_3$  и SiO<sub>2</sub> являются наиболее подходящими, поскольку они являются более доступными, имеют низкую стоимость и могут быть сформованы в гранулы заданной формы и размера. В связи с этим возрастает интерес к каталитическим системам на основе благородных металлов, нанесённых на  $Al_2O_3$  и SiO<sub>2</sub>, модифицированные оксидами переходных металлов [73, 74, 75]. Этот подход позволяет одновременно организовать развитую поверхность катализатора, стабилизировать оксид

переходного металла и активный компонент в виде наночастиц. При этом обеспечивается формирование межфазных границ активный компонент/оксид переходного металла, что является необходимым для высокой активности таких катализаторов в реакциях глубокого окисления органических веществ.

Таким образом, основными направлениями развития науки в области глубокого и селективного окисления органических веществ являются исследования межфазных границ благородный металл/оксиды переходных металлов, как основного способа управления активностью таких катализаторов и стабильностью нанесённых наночастиц активного компонента. Для практического использования катализаторов на основе нанесённых благородных металлов важным является снижение количества активного компонента или замена его на другой, более доступный, например, серебро или медь. Также важен вопрос дезактивации катализаторов, в реальных каталитических условиях, который менее освещён в литературе, но имеет огромного значение для прикладной науки.

#### 1.1 Окисление СО

Окисление СО является одной из наиболее изученных реакций в области катализа. Реакция имеет большое фундаментальное и практическое значение, поскольку СО образуется как побочный продукт во многих промышленно важных реакциях окисления (например, окисление метанола до формальдегида [76], окисление этиленгликоля до глиоксаля [77] и т. д.). СО оказывает значительное влияние на окружающую среду и здоровье человека [1].

Катализаторы на основе оксида церия являются одними из наиболее перспективных материалов для окисления CO [1, 78, 79]. Сравнение катализаторов на основе благородных металлов, нанесенных на оксид церия показало, что Pd/CeO<sub>2</sub> и Au/CeO<sub>2</sub> катализаторы являются более активными в окислении CO, чем Ag/CeO<sub>2</sub> [80, 81]. Однако, относительно низкая активность Ag-содержащих катализаторов, в этом случае, может быть связана с неоптимальными условиями синтеза Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов и условиями их предварительной обработки. Известно, что катализаторы Ag/SiO<sub>2</sub> активны в реакции низкотемпературного окисления CO даже при температурах ниже 0  $^{\circ}$ C [82, 83, 84, 85]. Такие факторы, как размер наночастиц Ag, условия предварительной обработки носителя и катализаторов в реакции окисления CO. В работе [86] было показано, что добавление CeO<sub>2</sub> к Ag/SiO<sub>2</sub> улучшает каталитическую активность в окислении CO, благодаря кооперативному эффекту, наблюдающемся при взаимодействии активных центров Ag и CeO<sub>2</sub>. Таким образом, изучение

14

Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов заслуживает особого внимания, для выявления причин высокой каталитической активности и поиска подходов к ее регулированию.

Согласно литературе, метод синтеза Ag/CeO<sub>2</sub> материалов во многом определяет их каталитические свойства. В работе [58] Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторы с 10 масс. % содержанием Ag были получены методами пропитки и осаждения. Катализаторы, полученные пропиткой, показали более высокую активность в окислении CO и окислении пропилена. Данное заключение было связано авторами с образованием центров Ag<sup>2+</sup> (подтвержденных ЭПР), которые улучшают окислительно-восстановительные свойства за счет создания трех разных окислительно-восстановительные свойства за счет создания трех разных окислительно-восстановительных пар:  $Ag^{2+}/Ag^{+}$ ,  $Ag^{2+}/Ag^{0}$  и  $Ag^{+}/Ag^{0}$ .

Влияние формы наночастиц CeO<sub>2</sub> на каталитические свойства образцов на его основе обсуждается в обзоре [87]. В работе [88] описан синтез наночастиц оксида церия сферической формы, а также наностержней и нанокубов гидротермальным методом. Кислородная емкость CeO<sub>2</sub>-наностержней и нанокубов относится как к поверхностным, так и объемным кислородным активным центрам. Наименьшая кислородная емкость наблюдалась на CeO<sub>2</sub> нанополиэдрах и была связана с преобладанием грани (111) на поверхности частиц с низкой реакционной способностью по отношению к CO. Таким образом, для создания Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов с заданной окислительной активностью можно использовать стратегию синтеза катализаторов с определенной формой наночастиц CeO<sub>2</sub>.

В работе [89] каталитическая активность CeO<sub>2</sub>-стержней, кубов и октаэдров также изучалась В окислении СО. Высокая активность СеО2-наностержней объяснялась преобладанием (110) и (100) поверхностей, а наименьшая каталитическая активность октаэдров СеО<sub>2</sub> была обусловлена преобладанием (111) поверхности. Активность различных поверхностей зависит от энергии образования кислородных вакансий и располагается в следующем порядке по реакционной способности решетчатого кислорода к окислению СО: (110) <(100) <(111). Нанесение серебра на поверхность наночастиц СеО<sub>2</sub> различной формы методом пропитки по влагоемкости с последующим прокаливанием при 500 °C приводит к созданию дополнительных вакансий кислорода на поверхности CeO<sub>2</sub> [60]. Предполагается, что наночастицы Ag способствуют образованию кислородных вакансий на поверхности CeO<sub>2</sub> в большей степени, чем в случае положительно заряженных кластеров Ag<sub>n</sub><sup>+</sup>. Таким образом, содержание Ag (1 и 3 масс. %) в Ag/CeO<sub>2</sub> образцах влияет на количество  $Ag^0$  и  $Ag_n^+$  кластеров, которые способны образовывать разное количество поверхностных кислородных вакансий и, следовательно, приводят к различной активности в окислении CO. Наночастицы Ag<sup>0</sup> (HЧ) способствуют восстановлению поверхностного кислорода CeO2 и повышению каталитической активности CeO<sub>2</sub> в окислении CO. Контроль формы НЧ CeO<sub>2</sub> можно использовать в качестве стратегии создания металл/CeO<sub>2</sub> катализаторов с низким содержанием благородных металлов.

Увеличение содержания Ag от 1 до 3 масс. % уменьшает разницу в значениях TOF для катализаторов на основе CeO<sub>2</sub> с морфологией нанокубов и наностержней, что позволяет сделать вывод о необходимости сосуществования заряженных частиц  $Ag_n^+$  и восстановленных частиц  $Ag_n^0$  на поверхности CeO<sub>2</sub> для создания активного катализатора.

Роль кислородных вакансий Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов в окислении CO обсуждается в работе [90]. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния было показано, что Ag способствует образованию кислородных вакансий в кристаллической решетке CeO<sub>2</sub>. Этот эффект выражен, когда CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> были восстановлены в атмосфере CO/N<sub>2</sub> до 300 °C. Обработка в кислородной атмосфере приводит к уменьшению количества кислородных вакансий в структуре образцов. Таким образом, введение Ag в структуру CeO<sub>2</sub> способствует активации кислородной решетки CeO<sub>2</sub> и образованию кислородных вакансий, что является основной причиной высокой каталитической активности Ag/CeO<sub>2</sub> систем в реакции окисления CO.

Роль формы наночастиц CeO<sub>2</sub> для Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов в окислении CO также обсуждалась с точки зрения сложной или упорядоченной структуры CeO<sub>2</sub>. Катализаторы на основе Ag, нанесенные на мезопористый CeO<sub>2</sub>, полученные темплатным синтезом с использованием твердой матрицы и поверхностно-активных веществ, были исследованы в работе [59]. Мезопористый CeO<sub>2</sub> был получен темплатным синтезом с использованием SBA-15, который был обработан NaOH. Гексадецилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) использовали в качестве классического мягкого темплата для синтеза CeO<sub>2</sub>. Мезопористый CeO<sub>2</sub>, полученный твердым темплатным методом, был предпочтительным носителем для Ag катализаторов. Полная конверсия CO (200 мг катализатора, 1% CO, поток газа 30 мл/мин) была достигнута при 65 °C. Высокая активность этого катализатора была обусловлена наличием кислородных вакансий в мезопористом носителе CeO<sub>2</sub>, который стабилизирует дисперсное серебро и облегчает перенос электронов от Ag к CeO<sub>2</sub> через границу раздела фаз Ag–CeO<sub>2</sub>. Однако, нельзя исключать участия SiO<sub>2</sub>, используемого в качестве матрицы для получения мезопористого CeO<sub>2</sub>, в образовании Ag-coдержащих частиц, обладающих высокой реакционной способностью в низкотемпературном окислении CO.

В работе [91] Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторы с содержанием Ag от 5 до 20 масс. % были получены травлением смешанных оксидов CuO/CeO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O раствором HCl для удаления CuO. Образование наночастиц Ag внутри сверхтонкого нанопористого CeO<sub>2</sub>, с размером пор менее 20 нм, наблюдалось после восстановления образцов раствором глюкозы. Полученные материалы также показали высокую каталитическую активность в окислении CO по сравнению с CeO<sub>2</sub>-Ag, полученными методом соосаждения, а наибольшая активность наблюдалась для катализаторов с 10 масс. % содержанием Ag ( $T_{50\%} \approx 130$  °C, 1% CO и 10% O<sub>2</sub>, объемная скорость 60000 мл г<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>).

Мезопористые сферы CeO<sub>2</sub> диаметром ~ 100 нм и Ag-катализаторы на их основе были синтезированы в работе [92]. Мезопористые сферы CeO<sub>2</sub> были синтезированы с использованием гликоля в качестве растворителя с добавлением C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH в автоклав при 180 <sup>о</sup>C в течение 200 мин. Ag HЧ готовили отдельно, а их суспензию в циклогексане перемешивали вместе с мезопористыми сферами CeO<sub>2</sub>. Катализаторы характеризовались высокой удельной поверхностью (216 м<sup>2</sup>/г) и регулярной структурой. Молярное содержание Ag составляло 10%. Конверсия CO достигала 96,5% при 70 °C (100 мл/мин). Высокая каталитическая активность в окислении CO, по мнению авторов, была обусловлена уникальной структурой носителя CeO<sub>2</sub>.

Катализаторы со структурой «core-shell» (ядро-оболочка) и «yolk-shell» (яичный желток) также представляют интерес [93, 94]. Катализаторы Ag@CeO<sub>2</sub> со структурой «core-shell» были получены темплатным синтезом без использования поверхностно-активных веществ с последующей окислительно-восстановительной реакцией между предшественниками Ag и CeO<sub>2</sub> во время совместного осаждения [11]. Частицы с металлическими Ад ядрами диаметром 50-100 нм и оболочкой СеО2 толщиной 30-50 нм были исследованы в окислении СО (масса катализатора составляла 100 мг, 1% СО, расход газа 20 мл/мин). Прокаливание Ад@СеО2 при 500 °С в потоке воздуха привело к росту каталитической активности (100% -ная конверсия СО при ~ 120 °C) по сравнению со свежеосажденным образцом и катализатором после гидротермической обработки и сушки при 80 °C. Данный рост активности был обусловлен усилением межфазных взаимодействий между ядром Ag и оболочкой CeO<sub>2</sub> во время процесса прокаливания (подтверждено ТПВ-Н<sub>2</sub>) и быстрой десорбцией СО<sub>2</sub> с поверхности катализатора, что было показано с помощью ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием адсорбированного CO2. Перенос заряда от Ag к CeO2 за счет усиленного взаимодействия металл-носитель был РФЭС [5]. Следует продемонстрирован методом отметить, что ОДНО, ДВУХ-И трехкоординированные ОН-группы существуют на поверхности CeO<sub>2</sub> и их эффектом нельзя пренебрегать.

Таким образом, согласно литературным данным, Ag/CeO<sub>2</sub> являются перспективными катализаторами окисления CO. Способ приготовления катализатора, форма наночастиц и морфология CeO<sub>2</sub> являются факторами, определяющими каталитические свойства материалов. Особое внимание уделяется кислородным вакансиям, концентрация которых зависит от формы частиц CeO<sub>2</sub>, количества Ag и его зарядовых состояний (кластеров/наночастиц), а также от условий предварительной обработки. Безусловно, присутствие серебра на поверхности CeO<sub>2</sub> способствует образованию кислородных вакансий и способствует росту каталитической активности в окислении CO. Следует также учитывать особенности межфазного

взаимодействия, поскольку перенос электронной плотности от Ag HU к CeO<sub>2</sub> приводит к появлению взаимодействия металл-носитель в катализаторах Ag/CeO<sub>2</sub>. Эти явления играют ключевую роль в окислительном катализе [95, 96], восстановлении нитроаренов [97], фотокатализе [98]. Различные подходы для создания Ag/CeO<sub>2</sub> с высокой активностью в окислении CO могут быть разработаны и найти реальное применение в промышленной или внутренней локальной очистке воздуха от CO и ЛОС.

# 1.2 Горение сажи

Сажа – это аморфный примесный углерод, образующийся при неполном сгорании топлива и углеводородов в двигателях внутреннего сгорания, при сжигании угля, в энергетических котлах и т. д. Сажа образуется в качестве побочного продукта, нарушающего нормальную работу двигателей внутреннего сгорания из-за загрязнения выхлопных систем, генерации выхлопных шлейфов, блокировки труб и т. д. [99]. Частицы сажи вредны для дыхательной системы человека, поскольку они не могут фильтроваться верхними дыхательными путями. Таким образом, разработка материалов, предотвращающих вредное воздействие сажи на окружающую среду и здоровье человека, является важной исследовательской и технологической задачей. Сжигание сажевых частиц в выхлопах дизельного топлива происходит при температуре выше 600 °C, в то время как типичные температуры выхлопов дизельного двигателя находятся в диапазоне температур 200 - 500 °C [100, 101]. Следовательно, снижение температуры горения сажи является основным требованием для катализаторов в этой реакции.

Контакт между сажей и катализатором играет ключевую роль в реакциях на границе раздела «твердое тело-твердое тело», и наблюдаемая каталитическая активность зависит от взаимодействия трех фаз: «газ - твердое тело - твердое тело» [102]. Условия контакта сажи с катализатором определяют эффективность горения. В литературе описывается два типа контакта катализатора с сажей, смоделированных для лабораторных условий: тесный контакт (TC) и свободный контакт (LC) [102, 103, 101]. Режим LC подразумевает смешивание или встряхивание смеси катализатор/сажа с помощью шпателя, обеспечивающего условия контакта между частицей сажи и катализатором, аналогичные тем, которые существуют в дизельном фильтре. Режим TC достигается путем истирания смеси в течение нескольких минут. Режим TC по сравнению с LC менее представителен для осуществления реакции в реальных условиях, но необходим для понимания механизма реакции и морфологических различий катализаторов [102, 104].

18

Многие каталитические системы эффективны как для сжигания сажи, так и других реакций окисления [105, 99]. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, особенно окислительно-восстановительным свойствам и лабильности решетчатого кислорода, материалы на основе CeO<sub>2</sub> проявляют высокую каталитическую активность в реакциях полного окисления, поэтому окисление сажи до CO<sub>2</sub> не является исключением. CeO<sub>2</sub> также обладает высокой способностью аккумулировать кислород (OSC), что позволяет использовать оксид не только в качестве носителя или модифицирующей добавки, но и в качестве самостоятельного катализатора окисления сажи. Сравнительная характеристика катализаторов на основе CeO<sub>2</sub> для окисления сажи представлена в таблице 1.1. В работе [106] описана каталитическая активность кристаллического CeO<sub>2</sub>, полученного методом осаждения. Осаждение водного раствора Се(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> подкисленного раствором HNO<sub>3</sub>, проводили с использованием 0,4 М раствора NaOH и 0,4 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Температура горения сажи с использованием образцов индивидуального CeO<sub>2</sub> находилась в области 445-560 °C. Подкисление раствора предшественника CeO<sub>2</sub> на стадии приготовления катализатора улучшает каталитические свойства полученных материалов. Образец, приготовленный методом осаждения с использованием мольного соотношения  $HNO_3/Ce(NO_3)_3 = 2$ , проявляет наибольшую каталитическую активность с  $T_{max} = 465$  °C. Примечательно, что использование большого количества соединений щелочных металлов в качестве осадителя на стадии синтеза может существенно изменить морфологию и внести вклад в дефектную структуру CeO<sub>2</sub>, что отражается на каталитической активности [107].

Известно, что морфология играет важную роль в твердофазных реакциях, где количество точек контакта является решающим критерием активности. В работе [108] три различные морфологии CeO<sub>2</sub> были изучены в реакции окисления сажи. Катализаторы представляли собой: (1) нановолокна CeO<sub>2</sub>, которые улавливают частицы сажи в нескольких точках контакта, при этом имеют низкую удельную поверхность (~ 4  $m^2/r$ ); (2) CeO<sub>2</sub>, полученный горением раствора, имеющий неупорядоченную структуру, но более высокую удельную поверхность (31  $m^2/r$ ) и (3) трехмерные самоорганизующиеся (SA) звезды из CeO<sub>2</sub>, имеющие высокую удельную поверхность (105  $m^2/r$ ) и более доступные точки контакта с частицами сажи. Последний образец (3) продемонстрировал лучшую каталитическую активность, а температура окисления сажи снизилась с 614 до 403 °C для TC и до 552 °C в случае LC (таблица 1.1). Сравнение каталитических свойств индивидуального CeO<sub>2</sub> с различной морфологией в условиях LC проводилось в работе [106], и результаты сравнивались с результатами, приведенными в работах [63, 109, 110, 111]. Показано, что каталитическая активность CeO<sub>2</sub> снижается в следующем порядке: наностержень>нанокуб>волокно>слой (температура полного сгорания для CeO<sub>2</sub> образцов с морфологией наностержня составляет 485 °C).

В работе [112] гидротермальные и сольватермальные методы были использованы для получения наноструктурированных образцов CeO<sub>2</sub> с различной морфологией (наностержень, наночастица и слои). Образец с морфологией наностержня показал лучшую каталитическую активность (температуры сгорания сажи в режимах TC и LC составляли 368 и 500 °C, соответственно), что обусловлено максимальным количеством адсорбированного кислорода на его поверхности. Кроме того, было отмечено, что высокая удельная поверхность, оказывает положительное влияние на каталитическую активность в режиме LC. В работе [113] гидротермальный использовался для приготовления поликристаллических метод И монокристаллических наностержней и нанокубов СеО<sub>2</sub>. Полученные образцы отличаются ориентацией кристаллографических плоскостей (поверхности (100) типичны для нанокубов, совокупность граней (100), (110) и (111) для наностержней, в то время как поверхность (111) характерна для обычного поликристаллического CeO<sub>2</sub>). Более открытые поверхности продемонстрировали высокую каталитическую активность, а процесс окисления сажи является реакцией, зависящей от поверхностного состояния катализатора. Сажа, локализованная на границе раздела фаз сажа-CeO<sub>2</sub>, может способствовать формированию на поверхности активных супероксид-ионов. Энергия образования поверхностных кислородных вакансий является важным показателем для повышения активности катализаторов в реакции окисления.

Согласно работе [65], окислительно-восстановительные свойства CeO<sub>2</sub> являются важным, но не основным фактором для процесса каталитического окисления сажи. Сравнение оксидов флюоритового типа CeO<sub>2</sub>,  $Pr_6O_{11}$ , CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, характеризующихся высокой кислородной емкостью, показало, что реакционная способность активных форм кислорода, а не их количество, участвующих в процессах выделения/хранения кислорода, является благоприятным фактором для низкотемпературного окисления сажи. Показано, что CeO<sub>2</sub> более активнее в окислении сажи, чем  $Pr_6O_{11}$  и CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, несмотря на то что они имеют более высокие значения OSC. Методом электронного спинового резонанса (ESR) было показано, что причина высокой каталитической активности связана со способностью поверхности CeO<sub>2</sub> генерировать супероксид-ионы ( $O_2^-$ ), которые в свою очередь могут быстро реагировать с соседним углеродом или рекомбинировать с образованием O<sub>2</sub>.

Несмотря на уникальные физико-химические свойства, часто невозможно использовать кристаллический CeO<sub>2</sub> как самостоятельный катализатор ввиду его термического спекания в ходе протекания процесса, дезактивации окислительно-восстановительной пары, снижения OSC, что в результате приводит к уменьшению каталитической активности [114].

Даже небольшое спекание образца оказывает большое влияние на размеры кристаллитов и наличие кислородных вакансий в структуре CeO<sub>2</sub>, что значительно снижает каталитическую активность. Авторами [115, 116] показано, что наличие ионов металла в решетке CeO<sub>2</sub>

позволяет снизить эффекты спекания и потери каталитической активности при значительном увеличении OSC.

Особое внимание следует уделить эффекту введения Ag в структуру CeO<sub>2</sub>. Нанесение Ag НЧ на поверхность CeO<sub>2</sub> улучшает реакционную способность решеточного кислорода CeO<sub>2</sub> к окислению сажи. Кинетические исследования, представленные в работе [62], показали что решеточный кислород оксида церия, взаимодействующий с Ag HЧ, обладает такой же реакционной способностью, что и решеточный кислород в Ag<sub>2</sub>O. Ag HЧ усиливают восстановительные свойства CeO<sub>2</sub> (что также было показано в работе [117] и объяснялось обратным спилловером атомов кислорода от Ag-CeO<sub>2</sub> на Ag HЧ, наряду с другими возможными интерпретациями), но не способность к повторному окислению предвосстановленной поверхности CeO<sub>2</sub> под действием кислорода. Серебро может стать агентом, обеспечивающим быстрое образование O<sub>x</sub>. В работе [118] с использованием циклических ТПВ-Н<sub>2</sub> и КР исследований было показано, что серебро может способствовать как диссоциативной адсорбции газообразного кислорода, так и миграции объемного кислорода СеО<sub>2</sub>. Это приводит к быстрому образованию атомарного кислорода, который в режиме ТС реагирует с частицами сажи и способствует более быстрому ее окислению [119]. Если этого не наблюдается, то происходит перетекание кислорода на поверхность CeO<sub>2</sub>, который превращается в O<sub>x</sub><sup>-</sup> через следующие стадии 20 – O<sub>2</sub><sup>-</sup> – 20<sup>-</sup> – 20<sup>2-</sup> [11, 66, 62, 120, 121]. С другой стороны, серебро может участвовать в обратном превращении O<sup>-</sup> в O<sub>2</sub><sup>-</sup> [121].

Кат.	Метод приготовления	СеО <sub>2</sub> морфология	S <sub>уд</sub> , м²/г	Ра част Аg	азмер гиц, нм СеО <sub>2</sub>	Ce <sup>3+</sup> / Ce <sup>4+</sup>	Кат./ сажа	Тип контакта	Условия реакции	Т <sub>10</sub> , °С	Т <sub>50</sub> , °С	T <sub>90</sub> / T <sub>m</sub> , °C	Лит- ра
CeO <sub>2</sub>	гидротермальный	нанокубы	11	-	100	0,45			1% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	-	430	-	
CeO <sub>2</sub>	термическое разложение	нерегулярная	71	-	15	0,57		4.1	500 мл/мин,	-	458	-	
CeO <sub>2</sub>	гидротермальный	наноси	79	-	25	0,53	(мас.)	TC	изотерм- кий режим при 300 °C и 350 °C	-	527	-	[121]
CeO <sub>2</sub>	осаждение при 30 °С		49	-	11	0,52				-	-	598	
CeO <sub>2</sub>	осаждение при 50 °С	нерегулярная	41	-	15	0,51	4:1 (мас.)	LC	20% O <sub>2</sub> / 80% N <sub>2</sub>	-	542	-	[122]
CeO <sub>2</sub>	осаждение при 70 °С		49	-	15	0,50	0,50			-	542	-	
					250	Ce <sup>3+</sup>		LC		356	500	554	
CeO <sub>2</sub>	гидротермальный	наностержни	80	-	х μм	25,1 ат.%		TC		286	368	400	
						Ce <sup>3+</sup>	9.1	LC		413	521	573	
CeO <sub>2</sub>	сольватермический	нерегулярная	88	-	30–40	16,5 ат.%	(мас.)	TC	10% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	320	433	474	[112]
						Ce <sup>3+</sup>		LC		433	554	622	
CeO <sub>2</sub>	сольватермический	слои	62	-	25	19,1 ат.%		TC		306	383	440	
	гидротермальный синтез в реакторе с	само-					45:5	LC	50% возлух/	450	560	610	
CeO <sub>2</sub>	периодическим	собранные звезды	124	-	10	Н/И	(mac.)	ТС	50% N <sub>2</sub> 100 мл/мин	385	415	505	[123]
CeO <sub>2</sub>	гидротермальный	нанокубы	4	_	54	Н/И	45:5 (мас.)	LC		420	465	575	[109]

Таблица 1.1 – Сравнительная характеристика катализаторов на основе CeO<sub>2</sub> для окисления сажи

Продолжение таблицы 1.1

Кат.	Метод	$CeO_2$	S <sub>уд</sub> ,	Pa	азмер	$Ce^{3+}/$	Кат./	Тип	Условия	$T_{10},$	$T_{50},$	T <sub>90</sub> /	Лит-	
	приготовления	морфология	М /Г	част	гиц, нм	Ce	сажа	контакта	реакции		Ċ	1 <sub>m</sub> ,	pa	
								TC		370	385	430		
CeOa	термическое	церегулариза	72	_	7_35	Н/И	45:5	LC	50% воздух/	475	530	600		
	разложение	перегулярная	12		1 35	11/11	(мас.)	TC	50% N <sub>2</sub> 100 мл/мин	360	390	498		
						Ce <sup>3+</sup>		LC		417	477	584		
CeO <sub>2</sub>	гидротермальный	нанокубы	4	-	54	27.6 ат.%		TC		396	400	425		
						Ce <sup>3+</sup>		LC		429	536	623		
CeO <sub>2</sub>	гидротермальный	наностержни	4	-	43	25,5 ат.%	45:5	TC	10% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	381	416	455	[104]	
	уиминеская					Ce <sup>3+</sup>	(мас.)	LC	100см <sup>3</sup> /мин	398	538	604	[104]	
CeO <sub>2</sub>	прививка (grafting)	мезопористая	75	-	5	25,5 ат.%		TC		374	464	510		
						Ce <sup>3+</sup>		LC		436	580	633		
CeO <sub>2</sub>	сжигание раствора	мезопористая	69	-	35	35	36,1 ат.%		TC		392	476	558	
CeO <sub>2</sub>	соосаждение		52,6	-	8,46	Се <sup>3+</sup> 21,71 ат.%				-	-	545		
CeO <sub>2</sub>	модифицированное соосаждение HNO <sub>3</sub> /Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> = 0,5 моль	нерегулярная	22,7	-	7,87	Се <sup>3+</sup> 12,77 ат.%	45:5 (мас.)	LC	5% O <sub>2</sub> /Ar, 200 мл/мин	-	-	530	[106]	
CeO <sub>2</sub>	модифицированное соосаждение HNO <sub>3</sub> /Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> = 1 моль		24,6	-	6,05	Се <sup>3+</sup> 11,90 ат.%				-	-	480		

Продолжение таблицы 1.1

Кат.	Метод	CeO <sub>2</sub>	$S_{ya},$	Ра	азмер	$Ce^{3+}/$	Кат./	Тип	Условия	T <sub>10</sub> ,	$T_{50}, ^{\circ}C$	T <sub>90</sub> /	Лит-
CeO <sub>2</sub>	модифицированное соосаждение HNO <sub>3</sub> /Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> =2 моль	нерегулярная	30,1		6,07	Се <sup>3+</sup> 10,58 ат.%	Сажа	KUHTAKTA	реакции	-	-	465	pa
CeO <sub>2</sub>	прокаливание CeO <sub>2</sub> - CP4 при 750 °C, 6 ч		1,8	-	47,18	Се <sup>3+</sup> 15,60 ат.%	45:5 (мас.)	LC	5% O <sub>2</sub> /Ar, 200 мл/мин	-	-	440	[106]
CeO <sub>2</sub>	твердофазное сжигание	нерегулярная	77,1	-	9,63	Се <sup>3+</sup> 26,58 ат.%				-	-	540	
CeO <sub>2</sub>	золь-гель с использованием лимонной кислоты		45,0	-	9,68	Се <sup>3+</sup> 30,76 ат.%				-	-	560	
CeO <sub>2</sub> -500	электроформование при 500 °C		20,4	-	241– 253	Н/И		LC TC		-	-	596 429	
CeO <sub>2</sub> -800	электроформование при 800 °C	нановолокна	3,4	-	241– 253	Н/И	95:5	LC TC	21%O <sub>2</sub> / 79%N <sub>2</sub>	-	-	633 504	[64]
CeO <sub>2</sub> -1000	электроформование при 1000 °C		3,4	-	241– 253	Н/И	(мас.)	LC TC	100 мл/мин	-	-	639	[0.]
CeO <sub>2</sub>	осаждение	нерегулярная	45	-	Н/И	Н/И	20:1 (мас.)	TC	10%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 10 °C/мин	-	-	393	[65]
CeO <sub>2</sub>	осаждение/ дозревание	нановолокна	4	-	72	Н/И	45:5	LC TC	10%O2/N2	480 383	555 439	560 445	
CeO <sub>2</sub>	сжигание раствора	нерегулярная	31	-	45	Н/И	(мас.)	LC TC	10/002/112	483 358	562 411	562 417	[108]
CeO <sub>2</sub>	гидротермальный	трехмерные самосборные	105	-	9	Н/И	45:5 (мас.)	LC	10%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	435	543	552	[108]

Продолжение таблицы 1.1

Кат	Метод	CeO <sub>2</sub>	S <sub>уд</sub> ,	Pa	азмер	$Ce^{3+}/{4+}$	Кат./	Тип	Условия	T <sub>10</sub> ,	T <sub>50</sub> ,	T <sub>90</sub> /	Лит-
itur.	приготовления	морфология	$M^2/\Gamma$	част	гиц, нм	Ce <sup>4+</sup>	сажа	контакта	реакции	°C	°C	T <sub>m</sub> ,	pa
		звезды						TC		354	410	403	
CeO <sub>2</sub>	старение трехмерных	самосборные	50	_	15	Н/И		LC		473	559	559	
2	самосборных звезд CeO <sub>2</sub> при 600 °C, 5ч	звезды						TC		381	453	465	
AcCo	Пропитка СеО2		10	1.5	100	0.24					276		
Agee	(Ag-5 масс. %)	нанокуоы	10	3,5	100	0,34			$1\%O_2/N_2$	-	370	-	
	Пропитка СеО <sub>2</sub>		<i>с</i> <b>1</b>	1,5	1.5	0.50	4:1	TO	500 мл/мин		200		51011
AgCe	(Åg-5 масс. %)	нерегулярная	64	- 3,5	16	0,52	(мас.)	TC	100,000 ч <sup>-</sup> , изотерма	-	389	-	[121]
	пропитка СеО2			1,5					при 300 °С				
AgCe	(Ag-5 macc. %)	оси	69	- 3.5	27	0,37				-	411	-	
Ag/CeO <sub>2</sub> -			27	5	15	0.20				500	606	601	
30			57	3	15	0,29	-		$1\% O_2/N_2$	322	000	091	
Ag/CeO <sub>2</sub> - 50	пропитка CeO <sub>2</sub> (Ag-5 масс. %)	нерегулярная	33	8	20	0,27	4:1 (мас.)	LC	после 4	488	596	660	[122]
Ag/CeO <sub>2</sub> - 70	( 8)		37	8	15	0,23			цикла	504	602	675	
Ag/CeO2-	электроформование				241-			LC		-	-	481	
500	при 500 °C (Ag-4,5 масс.%)		5,07	10	253	Н/И		TC		-	-	429	
Ag/CeO <sub>2</sub> -	электроформование		2.05	10	241-	<b>TT</b> / <b>T</b>	95:5	LC	21%O <sub>2</sub> /	-	-	485	5 - 13
800	при 800 °C (Ag-4,5 масс. %)	нановолокна	3,07	10	253	Н/И	(мас.)	TC	79%N <sub>2</sub> , 100 мл/мин	-	-	484	[64]
$\Delta \alpha / CeO_{a}$	электроформование				241_			LC		-	-	514	
1000	при 1000 °C (Ag-4,5 масс. %)		2,74	10	253	Н/И		TC		-	-	496	
Ag/CeO <sub>2</sub>	пропитка CeO <sub>2</sub> (Ag-10 масс. %)	нерегулярная	Н/И	Н/ И	Н/И	Н/И	20:1 (мас.)	TC	10% О <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 10°С/мин	-	-	345	[65]

25

Продолжение таблицы 1.1

Var	Метод	CeO <sub>2</sub>	S <sub>уд</sub> ,	Размер		Ce <sup>3+</sup> /	Кат./	Тип	Условия	T <sub>10</sub> ,	T <sub>50</sub> ,	T <sub>90</sub> /	Лит-
Kal.	приготовления	морфология	$M^2/\Gamma$	част	гиц, нм	Ce <sup>4+</sup>	сажа	контакта	реакции	°C	°C	T <sub>m</sub> ,	ра
CeO2-Ag	соосаждение	wrice-bally	14 7	36	16	Н/И		LC		_	_	376	
	(Ag-39 масс. %)	whee built	17,7	50	10	11/11		TC				315	
Ag(39)/	пропитка СеО2		30.1	80	21	Н/И		LC				563	
CeO <sub>2</sub>	(Ад-39 масс. %)		50,1	09	21	11/11		TC		-	-	381	
Ag(10)/	пропитка СеО2		52.0	60	20	и/и		LC			_	526	
CeO <sub>2</sub>	(Ад-10 масс. %)		52,0	00	20	11/11	19:1	TC	10%O <sub>2</sub> /He	-	-	362	5661
Ag(3,2)/	пропитка		50.2	20	20	ц/ц	(мас.)	LC	50 мл/мин			550	[66]
CeO <sub>2</sub>	(Ад-3,2 масс. %)	нерегулярная	39,2	28	.8 20	Π/ΥΙ		TC		-	-	371	
Ag(1,9)/	пропитка СеО2		70.0	20	20	ц/и		LC				596	
CeO <sub>2</sub>	(Ад-1,9 масс. %)		70,0	20	20	11/11		TC		-	-	414	
Ag(0,95)/	пропитка СеО2		70 1	H/	20	II/IA		LC				610	
CeO <sub>2</sub>	(Ag-0,95 масс. %)		/8,1	И	20	$\Pi/I$		TC		-	-	466	

\*Кат.- катализатор, ТС («tight contact»)- тесный контакт, LC («loose contact») – слабый контакт, Н/И- нет информации

Катализаторы горения сажи имеют два основных недостатка: плохой контакт сажи с катализатором и ограниченное содержание активных центров. Эффективные катализаторы окисления сажи должны обладать относительно низкой удельной площадью поверхности и не иметь микропор и мелких мезопор для обеспечения максимального количества активных центров на внешней поверхности. Для создания таких активных поверхностей используются различные методы синтезы. Несмотря на то, что метод пропитки [65], относительно простой и экономически выгодный, но метод соосаждения считается основным способом приготовления Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов для окисления сажи [61, 66, 120, 124]. В результате соосаждения предшественников Ag и CeO<sub>2</sub>, существует возможность создать структуру, благоприятную для переноса/диффузии активных форм кислорода в реакционную зону катализатора и обеспечивающую лучший контакт между катализатором и сажей.

Среди катализаторов, приготовленных методом соосаждения, особый интерес представляют катализаторы со структурой «rice-ball» («рис-шар») [66, 120], содержащей металлические частицы Ag в ядре, окруженном частицами CeO<sub>2</sub>. Эти катализаторы обладают уникальной агломерированной структурой частиц с диаметром около 100 нм, где крупные частицы Ag (30-40 нм) и граница раздела фаз Ag-CeO<sub>2</sub> обуславливают его высокую каталитическую активность в реакции окисления сажи (температура горения ниже 300 °C). Менее распространенным способом приготовления Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов для окисления сажи является метод электроформования (electrospunning) [64]. С помощью этого метода могут быть получены нановолокна CeO<sub>2</sub> диаметром 241-253 нм. Нановолокна Ag/CeO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>, прокаленные при 500 °C, показали высокую каталитическую активность, что связано, по мнению авторов, с макропористой структурой CeO<sub>2</sub>. Высокие значения удельной поверхности катализаторов.

В работе [122] отмечается, что в условиях протекания процесса окисления сажи в избытке кислорода активность Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов обусловлена наличием поверхностных кислородных вакансий вблизи частиц Ag HЧ, а в условиях недостатка кислорода – объемными кислородными вакансиями.

Механизм окисления сажи на Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторах широко обсуждается. Окисление сажи является реакцией «твердое тело - твердое тело - газ», и в литературе существуют две преобладающие точки зрения на механизм реакции [124, 125, 126, 65]. С одной стороны, окисление сажи инициируется поверхностно-активным кислородом (пероксидные и супероксидные формы кислорода O<sup>-</sup> и O<sub>2</sub><sup>-</sup>). С другой стороны, активный поверхностный кислород поступает из объема CeO<sub>2</sub> путем миграции решеточного кислорода. Авторы работ [115, 127] описывают механизм участия металлооксидного катализатора в окислительно-

восстановительном цикле, где металл подвергается многократному окислению и восстановлению в соответствии со следующими реакциями:

(1) 
$$M_{red} + O_{gas} \rightarrow M_{oxd} - O_{ads}$$
,

- (2)  $M_{oxd}$ — $O_{ads} + C_f \rightarrow M_{red} + SOC$ ,
- (3) SOC  $\rightarrow$  CO/CO<sub>2</sub>,

где  $M_{red}$  и  $M_{oxd}$ – $O_{ads}$  восстановленное и окисленное состояния катализатора;  $O_{gas}$  and  $O_{ads}$  газообразный  $O_2$  и поверхностно-адсорбированный кислород;  $C_f$  обозначает углеродный активный центр или свободный активный центр на поверхности углерода, а SOC обозначает поверхностный углерод-кислородный комплекс.

Согласно этому механизму,  $O_{ads}$  формируется путем диссоциативной адсорбции газофазного кислорода на поверхности оксида металла, а затем атакует свободный активный центр углерода с образованием кислородсодержащего промежуточного продукта. СО/СО<sub>2</sub> образуются в результате реакции между промежуточным продуктом и  $O_{ads}$  или газофазным  $O_2$ . Авторы [62, 127, 127] предполагают, что в данном механизме поверхностные адсорбированные формы кислорода играют ключевую роль в реакции окисления сажи, в отличие от окисления СО, которое реализуется по механизму Марса-ван-Кревелена. Однако, некоторые авторы [65] считают, что в реальных условиях последний механизм реакции горения сажи является преобладающим.

Разработка катализаторов, характеризующихся сильным взаимодействием металлноситель может позволить предотвратить процесс термического спекания катализатора, который является одной из основных проблем в работе каталитических систем очистки выхлопных газов двигателей (как бензиновых, так и дизельных) внутреннего сгорания. Синергетический эффект компонентов в Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторах характеризуется высокой активностью, стабильностью в каталитическом процессе. Замена дорогостоящих благородных металлов, например платины [128, 129, 130], на более доступное серебро, а также возможность управления каталитическими свойствами нанесённого серебра за счёт сильного взаимодействия с CeO<sub>2</sub>, позволяет получить доступные катализаторы с сохранением эффективности в процессах каталитической очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания. Таким образом, материалы Ag/CeO<sub>2</sub> считаются перспективными для создания катализаторов окисления сажи.

# 1.3 Окисление ЛОС

Летучие органические соединения – это большая группа органических соединений, имеющих высокое давление паров и низкую температуру кипения при атмосферном давлении (к ним относятся, но не ограничиваются ими, альдегиды, спирты, ароматические соединения и т. д.). Такие физические свойства вызывают испарение или сублимацию этих соединений из жидкого или твердого состояния и попадание в воздух внутри или снаружи помещения. Известно, что ЛОС обладают высокой токсичностью, отравляют атмосферу и оказывают негативное влияние на здоровье человека и окружающую среду [56]. На сегодняшний день существует множество способов решения проблемы загрязнения воздуха, таких как: сжигание отходов, биоразложение [131], адсорбция [132], плазмохимическое разложение [133], фотокаталитическое окисление [134], озонирование [135] и т.д. Основным недостатком этих методов является высокая энергоемкость, которая может сопровождаться образованием формальдегида и СО как устойчивых промежуточных продуктов горения, а также сложность регенерации активной фазы (бактерии, адсорбенты, фотокатализаторы). Каталитическое окисление ЛОС до СО<sub>2</sub> и воды считается наиболее перспективным методом контроля над выбросами вредных веществ в атмосферу [136, 137, 138, 139]. Использование катализаторов позволяет проводить окисление ЛОС с высокой глубиной конверсии при относительно низких температурах. Выделяют два основных типа эффективных катализаторов глубокого окисления ЛОС: первый тип включает нанесенные металлические (например, Au, Pt, Pd, Ag) катализаторы [140, 141, 142, 143, 144, 145] и второй тип основан на оксидах переходных металлов (СеО<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [145, 146, 147, 148]. Сочетание благородного металла и оксида переходного металла, используемого в качестве носителя или модификатора, позволяет повысить эффективность катализаторов окисления ЛОС [149, 150, 151].

В настоящее время Ag–CeO<sub>2</sub> материалы вызывают как научный, так и практический интерес в связи с их использованием для борьбы с выбросами летучих органических соединений, в частности, окисления формальдегида, метанола, толуола, ацетона и т.д. В таблице 1.2 представлены литературные данные по Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов, используемые в процессах окисления ЛОС. Среди опубликованных работ, несколько статей посвящены окислению формальдегида [57, 152, 153, 154]. Одна из первых работ в этой области была выполнена S. Imamura et al. [155], который предложил использовать Ag/CeO<sub>2</sub> качестве катализаторов окисления формальдегида. Предполагается, что высокая активность Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов обусловлена высокой дисперсией Ag на поверхности CeO<sub>2</sub> и более легкой десорбцией поверхностного кислорода (в сравнению с другими металлами VIII группы, серебро менее дорогой и более доступный металл, который демонстрирует высокую активность и стабильность при низких температурах.

Тип ЛОС	Метод синтеза	Содержание Аg, масс.%	Т <sub>конв</sub> ., °С	S <sub>үд</sub> , м²/г	Средний диаметр Ag, нм	Условия реакции	TOF x 103, c-1	T, °C	Лит-ра
CH <sub>2</sub> O	СР	61,3 28,4 15 7,69	80%: 150	40,5-84,4	Н/И	1 мл катализатора, CH <sub>2</sub> O: 0,42%, метанол:0,074%, H <sub>2</sub> O: 19,9%, N <sub>2</sub> : 62,7%, O <sub>2</sub> : 16,9% 21000 ч <sup>-1</sup> T: 423–573 K	-	-	[155]
CH <sub>2</sub> O	WI	8	100%:125	113,7	Н/И	110 ppm CH <sub>2</sub> O, 20% O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> 100 000 мл/ г <sub>кат</sub> ·ч Кинетические исследования: 1400 ppm CH <sub>2</sub> O 302000 мл/ г <sub>кат</sub> ·ч	6,8	100	[152]
CH <sub>2</sub> O	WI	1	100%: 100	70,8	<3	50 мг катализатора, 600 ppm CH <sub>2</sub> O 20.0 об.% O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> 120,000-360,000 ч <sup>-1</sup>	1,8	100	[153]
CH <sub>2</sub> O	HT WI	2	100%: 110	HT: 125,4 WI: 55,5	наносферы HT: 14,8 WI: 2,4	50 мг катализатора,смешанного с кварцом 810 ppm CH <sub>2</sub> O 20% O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> 84,000 ч <sup>-1</sup>	5,0	110	[57]
CH <sub>2</sub> O	HT WI	5	100%: 110 (nr) 50%: nr: 74 np: 89 nc: 108	nr: 128,46 np: 104,74 nc: 72.63	пр: 4,0 nr: 6,0 ± 2,0 нм 50,0–100,0 нм	50 мг катализатора, 810 ppm CH <sub>2</sub> O 84,000 ч <sup>-1</sup> , время контакта 0,34 с T: 30–240	1.9* TOF <sub>Ag</sub> nr: 71,0 np: 46,0 nc: 31,0	100	[154]
пропилен	WI DP	10	50%: WI: 173 DP: 261	WI:92 DP:84	Н/И	100 мг катализатора, воздух/6000 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 100 мл/ мин	WI: 2,2 DP:0,13	170	[58]
пропилен	WI DPU IRC	4	50%: WI: 221 DPU: 260 IRC: 200	WI: 149 DPU:123 IRC: 99	Н/И	200 мг катализатора 6000 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 100 мл/мин T: 60–400	WI: 0,27 DPU:0,22 IRC:0,14	170	[156]

Таблица 1.2 – Сравнительная характеристика катализаторов на основе СеО<sub>2</sub> для окисления ЛОС

Продолжение таблицы 1.2

Тип ЛОС	Метод синтеза	Содержание Аg, масс.%	Т <sub>конв</sub> ., °С	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр Ag, нм	Условия реакции	$\begin{array}{c c} TOF x \\ 10^{3}, \\ c^{-1} \end{array}$	T, °C	Лит-ра
пропилен	WI DP	2,14	50%: WI: 220 DP: 245	WI: 98	Н/И	100 мг катализатора 6000 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 100 мл/ мин T: 100-400	WI: 0,8 DP: 0,5	170	[157]
толуол			50%: WI: 240	DP: 118		2000 ppm C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0,34	170	
толуол		4,8 4,7	50%: DP: 265 CP: 260				-	-	
метанол	DP CP		50%: DP: 131 CP: 113	DP: 112 CP: 130	DP: 7,1–6,7 CP: <4–3,3	0.7об.% VOC 10об.% О <sub>2</sub> Не 7.6×10 <sup>-3</sup> моль ЛОС/ ч г <sub>кат</sub>	-	-	[20]
ацетон			50%: DP: 225 CP: 220				-	-	
нафталин	WI	1	100%: 240 50%: 175 (1масс. % Ag)	143	8,7	120 ppm нафталина 10% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 400 мл/ мин 175,000 ч <sup>-1</sup> T: 160-300	1,5	170	[158]

WI – пропитка по влагоемкости, DP - осаждение, DPU - осаждение мочевиной, IRC - пропитка-восстановление цитратом, HT - гидротермальный синтез;

nr - наностержень, np - наночастица, nc - нанокуб.

\* - расчет был проведен как отношение моль превращенного формальдегида на моль загрузки Ag в катализаторах.

Таким образом, в работах [152, 153] было проведено сравнение Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов с Ag-содержащими катализаторами, нанесенными на различные носители, и катализаторами с различными активными компонентами, нанесенными на CeO<sub>2</sub>. Показано, что каталитическая активность в реакции окисления формальдегида сильно зависит от размера и дисперсии частиц Ag и количества активных форм кислорода [152]. 100% конверсия формальдегида была достигнута при температуре выше 125 °C. В работе [153] дефектная мезопористая структура CeO<sub>2</sub>, полученного пиролизом оксалатного предшественника, увеличивает содержание кислородных вакансий, способных активировать кислород, чему также способствовали высокодисперсные частицы Ag. Данная методика синтеза сопровождалась сильным взаимодействием между Ag и CeO<sub>2</sub>, что увеличило окислительно-восстановительной способности катализатора и позволило достичь полной конверсии формальдегида уже при 100 °C.

L. Ма и соавт. [57] также указывают на синергетическое действие между Ag и CeO<sub>2</sub>, которое вызывает повышение активности наносферных катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub> (средние размеры частиц около 80–100 нм, состоящие из мелких частиц с размером кристаллитов 2–5 нм) по сравнению с катализаторами, полученными простым способом пропитки. Полная конверсия формальдегида достигается при температуре выше 110 °C, что также объясняется тем, что на поверхности наносферных катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub> легко образовывался хемосорбированный кислород, а серебро способствовало активации кислорода.

Аналогичная идея была изложена в работе [154], где проводилось сравнение каталитических свойств катализаторов с различной морфологией CeO<sub>2</sub> (наностержни, наночастицы и нанокубики), полученных гидротермальным и пропиточным методами. Авторы указали на зависимость формы CeO<sub>2</sub> и химического состояния Ag HЧ, причем катализаторы на основе наностержней демонстрируют наибольшую активность. Это обусловливается самой высокой концентрацией поверхностных кислородных вакансий, высокой способностью к восстановлению при низких температурах, а также наличием активных форм кислорода и дефектности решетки, вызванной как Ag, так и CeO<sub>2</sub>. Электронное взаимодействие Ag- CeO<sub>2</sub> способствует формированию Ag<sup>0</sup> в катализаторах, причем отношение Ag<sup>0</sup>/(Ag<sup>0</sup> + Ag<sup>+</sup>) оказалось наибольшим для катализаторов, нанесенных на наностержни CeO<sub>2</sub>.

Одним из основных параметров, который позволяет сравнивать каталитическую активность различных материалов, является ТОF (Turnover frequency или «число оборотов» - максимальное количество молекул (молей) продукта, образовавшееся в единицу времени на одном активном центре катализатора.)

В таблице 1.2 представлены значения TOF, рассчитанные авторами. К сожалению, различия в методах расчета и отсутствие необходимой экспериментальной информации в оригинальных статьях не позволили правильно сравнивать активность материалов.

Помимо окисления формальдегида, Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторы используются также для окисления других ЛОС, например, метанола, толуола, ацетона и нафталина [20, 58, 156, 157, 158]. В этих статьях было представлено сравнение катализаторов, приготовленных различными методами. Авторы попытались определить влияние способа приготовления и структуры катализатора на их каталитическую активность. Так, в работе [20] свойства катализаторов, полученных методами осаждения и соосаждения, сравнивались в реакции глубокого окисления метанола, ацетона и толуола. Было обнаружено, что катализаторы, полученные методом соосаждения, более активны в реакциях окисления. Малые кристаллиты Ag и CeO<sub>2</sub> увеличивают мобильность и реакционную способность кислорода на поверхности CeO<sub>2</sub>, который участвует в указанных реакциях по механизму Марса-ван Кревелена. Реакционная способность ЛОС меняется в следующем подряде: метанол> ацетон> толуол.

В работах [58,157] производили сравнение каталитической активности материалов Me/CeO<sub>2</sub> (Me=Au, Cu, Ag), полученных методами пропитки по влагоемкости и осаждения, в окислении пропилена. Было показано, что Ag-содержащий катализатор, полученный пропиткой, обладает более высокой каталитической активностью. В работе [157] показано, что присутствие серебра в высшей степени окисления является важным фактором, определяющим высокую каталитическую активность. Методом ЭПР было показано, что это связано с присутствием  $Ag^{2+}$  ионов (изотопы  ${}^{107}Ag^{2+}$  и  ${}^{109}Ag^{2+}$ ), а также  $Ag^+$  and  $Ag^0$  в случае пропиточного образца  $Ag/CeO_2$  -DP [58].

В присутствии ионов  $Ag^{2+}$  увеличивается подвижность некоторых видов кислорода, что создает условия для образования трех окислительно-восстановительных пар  $(Ag^{2+}/Ag^{+}, Ag^{2+}/Ag^{0}$  и  $Ag^{+}/Ag^{0}$ ). Разложение предшественника нитрата с участием  $O^{2-}$  из решетки CeO<sub>2</sub> считается источником ионов  $Ag^{2+}$ , тогда как образование кислородной вакансии может происходить либо из нитрата, либо за счет газообразного кислорода:

$$\begin{aligned} (Ag^+ + NO_3^-)/(O^{2-}Ce^{4+}O^{2-}) &\to (Ag^+ + NO_2^-)/(O^{2-}Ce^{4+}O^{2-}) \to \\ (Ag^{2+} + O^{2-})/(O^{2-}Ce^{4+}O^{2-}) + NO_2 \end{aligned}$$

Авторы также проводили как статические (изотермические условия при 175 °C), так и динамические (7 последовательных циклов в зависимости от температуры от 50 -300 °C) каталитические исследования для проверки стабильности и дезактивности образца 10% Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) в процессе окисления пропена. Кроме того, исследования ЭПР были проведены для образцов до и после катализа. Установлено, что после катализа ионы  $Ag^{2+}$  остаются на

поверхности CeO<sub>2</sub>. Это позволяет сделать вывод о ключевой роли окислительновосстановительных пар  $Ag^{2+}/Ag^+$  и  $Ag^{2+}/Ag^0$  в качестве активных центров окисления пропена.

S. Вепаіssа и др. [156] сравнивали каталитические свойства мезопористого CeO<sub>2</sub>, полученного с использованием наноструктурированного SBA-15 в качестве структурной матрицы и нитратом церия в качестве предшественника CeO<sub>2</sub>, с катализаторами на их основе, полученных пропиткой по влагоемкости (WI), осаждением мочевиной (DPU) и восстановительной цитратной пропиткой (IRC). Образец, полученный IRC методом, является наиболее активным и стабильным (активность и селективность не изменились в течение 50 часов), что авторы связывают с высокой мобильностью активного поверхностного кислорода CeO<sub>2</sub> и сильным взаимодействием Ag с мезопористым CeO<sub>2</sub>.

Авторы [158] проводили изотермическое окисление нафталина, сравнивая активность катализаторов с различным содержанием Ag (0,5–5 масс.%) с образцом, содержащим 1 масс. % Ag, который оказался самым активным. Высокая активность последнего объясняется двумя факторами: доступностью кислорода и способностью регенерации кислорода. Было показано, что введение Ag в структуру CeO<sub>2</sub> увеличивает оба этих фактора. Регенерационная способность связана с количеством объемных кислородных вакансий в CeO<sub>2</sub>, и Ag способствовал процессу за счет эффекта обратного спилловера. Ce<sup>x+</sup> ионы являются основными активными центрами. Авторы утверждали, что нанесенное на CeO<sub>2</sub> серебро служит «насосом» и увеличивает объемные вакансии кислорода, одновременно уменьшая поверхностные, что приводит к доступности кислорода и определяет регенерацию кислорода.

В работе [21] силикагель, полученный методом золь-гель и подвергнутый гидротермальной обработке, использовался в качестве основного носителя. CeO<sub>2</sub> и Ag наносили на силикагель методом последовательной пропитки. Активность полученных катализаторов изучали в реакции окисления формальдегида. Авторы продемонстрировали, что активность Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов значительно выше, чем у Ag/SiO<sub>2</sub>, что связано с синергетическим действием частиц серебра и оксида церия. Результаты, полученные для серебряного катализатора с небольшими количествами CeO<sub>2</sub>, значительно не уступали серебру, нанесенному над объемный CeO<sub>2</sub>. Таким образом, серебро, нанесенное на силикагель, модифицированный CeO<sub>2</sub>, можно использовать в качестве эффективного катализатора окисления формальдегида.

В заключение, катализаторы Ag/CeO<sub>2</sub> являются перспективными материалами для борьбы с выбросами ЛОС. Хотя их активность уступает активности катализаторов на основе других благородных металлов, их использование все еще представляет большой интерес из-за более низких затрат. Более того, возможность повышения их активности за счет применения различных методов приготовления катализаторов, а также различных соотношений активных компонентов формирует основу будущих исследований в данной области. Примечательно, что

в литературе нет единого мнения о влиянии способа приготовления Ag/CeO<sub>2</sub> материалов на их каталитическую активность в борьбе с выбросами ЛОС.

#### 1.3.1 Селективное окисление этанола

Одним из важных процессов в современной химической промышленности является синтез ацетальдегида. Основным промышленным способом получения ацетальдегида является окисление этилена в присутствии водных растворов хлоридов палладия и меди. Однако этот способ имеет существенные недостатки, связанные с образованием целого ряда побочных продуктов (уксусная кислота, кротоновый альдегид и др.), загрязнением окружающей среды хлорорганическими соединениями. Кроме того, при крупнотоннажном производстве ацетальдегида возникает проблема транспортировки продукта из-за его низкой температуры кипения. Альтернативным способом получения ацетальдегида является дегидрирование этанола (и биоэтанола), интерес к которому возрастает в связи с увеличивающимся производством этанола из возобновляемых природных ресурсов. Так, к 2020 году в России мощность производства этанола, согласно прогнозам, составит около 280 млн. литров. Благодаря низкой токсичности и летучести, этанол легко хранить, транспортировать и использовать. Поэтому этанол может быть использован также в качестве доступного и дешевого сырья для производства ценных органических соединений, таких как уксусная кислота [159, 160], этилацетат [161, 162], бутанол [163, 164, 165, 166], изобутилен [167], бутадиен [168], ацетон [169, 170], а также получения водорода [171]. Стадия образования ацетальдегида для получения соответствующих карбонильных/карбоксильных соединений является ключевой и определяющей направление протекания процесса. В классическом механизме превращения этилового спирта первой стадией является разрыв связи О-Н на поверхности катализатора, с образованием адсорбированной этокси-группы (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) и OHгруппы. Дальнейшее превращение адсорбированных этокси-групп зависит от свойств активных центров на поверхности катализатора и температуры. Возможен разрыв α-С-Н связи (маршрут образования ацетальдегида), разрыв связи С-С (маршрут глубокого окисления), разрыв связей С-О и β-С-Н (дегидратация) [172]. Образующийся по первому маршруту ацетальдегид в зависимости от прочности связи с поверхностью может десорбироваться в газовую фазу либо претерпевать дальнейшие превращения. Таким образом, при переработке этанола, ацетальдегид может быть получен как важный промежуточный продукт, так и как целевой.

Фундаментальное понимание механизма реакции дает возможность избавиться от конкурирующих реакций и достичь высокой селективности по целевому продукту. Таким

образом, создание эффективных катализаторов для протекания селективного превращения этанола в соответствующие карбонильные соединения является весьма актуальной задачей.

Нанесенные ванадиевые катализаторы представляют важный класс гетерогенных катализаторов, которые активны в реакциях селективного окисления этанола до ацетальдегида. Так, авторы статей [173, 174, 175] изучали процесс окислительного дегидрирования этанола на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Известно, что носитель играет важную роль в стабилизации активных компонентов на его поверхности, в данном случае — стабилизации и замедления процесса агрегации оксида ванадия на поверхности оксида титана. Однако, сам по себе  $TiO_2$  не удобен в использовании в качестве носителя в виду его низкой удельной поверхности и низкой устойчивости к спеканию. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> же термостабилен и имеет высокую удельную поверхность, именно по этим причинам он был использован в работах [173]. При исследовании каталитических свойств данной системы обнаружено, что реакция протекает в мягких условиях при температуре 150—250 °С и давлении 1 атм. Однако, наблюдается невысокая селективность по целевому продукту (85%), связанная с образованием в качестве побочных продуктов диэтилового эфира, уксусной кислоты, ацеталей и оксидов углерода. В результате работы был разработан механизм и состоит из следующих этапов: (I) диссоциативной адсорбции этанола на ванадии, (II) удаление α-водорода под действием металла с образованием ацетальдегида и гидрид группы, (III) окисление образовавшегося гидрида и (IV) дегидратация активных центров ванадия для восстановления исходного активного центра.

Ещё в 60-70х годах прошлого века было показано, что наибольший выход карбонильных соединений наблюдается на металлах Іб подгруппы периодической системы элементов. Выход карбонильных соединений меняется в ряду Ag > Au > Cu [176].

В работе [177] рассматривается система, представляющая собой оксид меди, нанесенный на рисовую шелуху (Cu/RHA). Образцы Cu/RHA были приготовлены ионообменным методом, прокалены при разных температурах и испытаны в режиме дегидрирования этанола. В результате физико-химических методов исследования (РФА, РФЭС) было показано, что для системы Cu/RHA, прокаленной до 383 К (110 °C), медь находится в виде Cu(OH)<sub>2</sub>, а после прокаливания до 723 К (450 °C) — в виде ионов Cu<sup>2+</sup> и CuO. После восстановления системы, прокаленной при 523-573 К (250-300 °C), медь представляет собой центры Cu<sup>+</sup> или Cu<sup>0</sup>. В ходе работы показано, что конверсия этанола в процессе дегидрирования не зависит от температуры прокаливания представленного катализатора. Селективное превращение этанола в ацетальдегид на медьсодержащем катализаторе происходит при температуре 210-275 °C, причем в данном диапазоне температур наблюдается увеличение конверсии этанола от 22 до 77%. Катализатор Cu/RHA в сравнении с системой Cu/SiO<sub>2</sub> проявляет большую каталитическую активность и более низкую скорость дезактивации.
Часть работ посвящена исследованию дегидрирования этанола на золотосодержащих катализаторах [178, 179]. Наиболее активными в реакции окисления этанола в ацетальдегид показали себя Au/TiO<sub>2</sub> катализаторы [178], однако при содержании активного компонента 5-7 масс. % Недостатком данных катализаторов является использование в качестве носителя коммерческого оксида титана Aerolyst 7708 Degussa AG, удельная поверхность которого не превышает 47 м<sup>2</sup>/г, также возникает сложность с формованием этого каталитического материала с целью получения гранул. Известны способы увеличения активности катализаторов на основе золота, нанесённого на силикагель, путём введения соединений иридия [159], однако, в этом случае с увеличением конверсии спирта селективность по целевому продукту уменьшается.

Наиболее подходящим носителем является силикагель, однако каталитическая активность Au/SiO<sub>2</sub> катализаторов немного ниже [179]. В данной работе в качестве носителя используют следующие силикагели: силикагель, содержащий примеси алюминия (удельная поверхность - 196 м<sup>2</sup>/г), чистый силикагель (удельная поверхность - 190 м<sup>2</sup>/г), MCM-41 (удельная поверхность - 1300 м<sup>2</sup>/г, средний размер пор - 2,5 нм), SBA-16 (удельная поверхность - 940 м<sup>2</sup>/г, средний размер пор - 3,1 нм), SBA-15 (с удельной поверхность 840 и 780 м<sup>2</sup>/г, средний размер пор – 7 и 10 нм, соответственно). Дегидрирование этанола проводили при концентрации этанола в газовой смеси 1% и содержании золота в катализаторе 2 масс. % При температуре 400 °C для различных катализаторов наблюдается конверсии спирта от 15 до 94 % и селективность по ацетальдегиду около 90 %. При этом в продуктах были обнаружены метилацетат (3-5 %) и другие оксигенаты. Наиболее активным оказались катализаторы на основе носителя SBA-15 и SBA-16 с средним размером частиц золота 4,9 и 5,8 нм. В режиме окислительного дегидрирования при 400 °C достигается конверсия спирта 80-100 % при селективности около 90 % (при 200 °C) и образованием CO<sub>2</sub> в качестве основного побочного продукта.

Таким образом, общим недостатком этих катализаторов является невысокая селективность по целевому продукту, связанная с образованием в качестве побочных продуктов диэтилового эфира, уксусной кислоты, этилена и оксидов углерода. Соответственно, использование таких катализаторов для получения промышленного получения ацетальдегида ограничено не только их высокой стоимостью, но и необходимостью проведения трудоёмкой очистки получаемого ацетальдегида от других оксигенатов.

В настоящее время, растет интерес к Аg-содержащим катализаторам селективного окислительного дегидрирования спиртов [77, 180]. Кроме того, было показано, что Ag кластеры, нанесенные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являются эффективными гетерогенными катализаторами дегидрирования спиртов до карбонильных соединений при анаэробных [181] и аэробных [182]

условиях. Ранее было показано, что добавление CeO<sub>2</sub> повышает активность Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов при низкотемпературном окислении СО [86]. Показано, что добавление оксидов переходных металлов приводит к снижению температуры 50 %-ной конверсии CO на 40 °C. Модифицирование нанесенных серебряных катализаторов оксидами Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> проводилось методом пропитки по влагоемкости. Модифицирование Ag/SiO<sub>2</sub> диоксидом церия оказалось наиболее эффективным, что связано с взаимодействием частиц серебра и CeO<sub>2</sub> на поверхности силикагеля. Нанесенные серебряные катализаторы, модифицированные оксидом церия и марганца, изучались в реакции глубокого окисления формальдегида [21]. Каталитическая активность систем изучалась при атмосферном давлении и температуре 100-200 °С. Было показано взаимодействие носителя и небольшой добавки оксидов церия и марганца, что повышает активность систем в реакции окисления формальдегида, в связи с чем можно ожидать аналогичного поведения для реакции аэробного дегидрирования этанола в ацетальдегид. Таким образом, катализаторы на основе серебра, нанесённого на силикагель, представляю большой интерес для дегидрирования этанола в ацетальдегид. Оксиды переходных металлов, в частности CeO<sub>2</sub>, увеличивают активность серебра в реакциях низкотемпературного окисления.

#### 1.4 Выводы по главе 1

В настоящей главе были представлены последние достижения и тенденции, касающиеся методов приготовления нанесенных и массивных Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов, исследования влияния морфологии и дефектности структуры CeO<sub>2</sub> на каталитическую активность в реакциях глубокого окисления CO, сажи и ЛОС. По результатам литературного обзора выявлена ключевая роль Ag-CeO<sub>2</sub> взаимодействия, связанная со следующими основными аспектами:

- каталитические свойства Ag/CeO<sub>2</sub> материалов сильно зависят от метода приготовления, который определяет морфологию наночастиц Ag и CeO<sub>2</sub>, межфазную конфигурацию и силу взаимодействия металл-носитель;
- активные поверхностные центры образуются на границе раздела фаз Ag CeO<sub>2</sub>, причем межфазные атомы О проявляют различную реакционную способность по сравнению с другими поверхностными атомами О, в то время как кислородные центры на Ag частицах всегда активно принимают участие в катализе;
- положительно заряженные кластеры Ag способствуют образованию поверхностных кислородных вакансий в структуре CeO<sub>2</sub>, а наночастицы металлического Ag способствуют восстановлению наночастиц CeO<sub>2</sub> и повышают их каталитическую активность;

- высокая каталитическая активность Ag/CeO<sub>2</sub> материалов обусловлена высокой концентрацией поверхностных кислородных вакансий, высокой способностью к низкотемпературному восстановлению, наличием активного решетчатого кислорода и наличием локальных дефектов решетки CeO<sub>2</sub>;
- следует учитывать роль примесей (таких как ионы щелочных металлов, углеродсодержащие частицы и т. д., появившихся на поверхности и/или в объеме CeO<sub>2</sub> на стадии приготовления катализаторов и участвующих в переносе электронной плотности к поверхностным частицам O);
- окислительно-восстановительные свойства обусловлены сосуществованием и взаимодействием пар Ag<sup>+</sup>/Ag<sup>0</sup> и Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>.

Таким образом, управление взаимодействием металл-носитель для обеспечения синергетического эффекта между активными компонентами CeO<sub>2</sub> и Ag является ключевым фактором, определяющим высокую каталитическую эффективность Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов. Правильный выбор метода приготовления позволяет получить катализаторы с заданными свойствами, в том числе и каталитической активностью. Сила электронного взаимодействия металл-носитель в таких катализаторах может быть дополнительно улучшена путем использования упорядоченных носителей (например, SBA, MCM, MOF и т. д.) и промоутеров.

# ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вторая глава диссертации посвящена приготовлению катализаторов, исследованию свойств носителей и катализаторов физико-химическими методами, методике проведения каталитических экспериментов. Объектами исследования в диссертационной работе были две серии катализаторов: на основе оксида церия (Ag/CeO<sub>2</sub>) и силикагеля, модифицированного оксидом церия (Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>).

# 2.1 Приготовление носителей и катализаторов

## 2.1.1 Синтез CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов

Носитель CeO<sub>2</sub> получали методом осаждения. К 10,1 г гексагидрата нитрата церия (III) (ч.д.а.), растворенного в 150 мл дистиллированной воды, при интенсивном перемешивании медленно добавляли водный раствор аммиака (NH<sub>4</sub>OH, 25 масс. %) до достижения pH ~12. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, высушивали при 80 °C в течение 15 ч и прокаливали при 500 °C в течение 5 ч.

Для синтеза Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов, с содержанием серебра 10 масс. %, были использованы три различными методами: пропитка по влагоемкости, совместное осаждение и пропитка предварительно восстановленного CeO<sub>2</sub>. Носитель пропитывали водным раствором нитрата серебра с последующей сушкой при 80 °C и прокаливанием при 500 °C в потоке воздуха. Далее данный катализатор обозначен как Ag/CeO<sub>2</sub> (imp). Для приготовления катализатора с усиленным межфазным взаимодействием Ag–CeO<sub>2</sub> использовали метод соосаждения (со-DP), включающий окислительно-восстановительную реакцию между Ag(I) и Ce(III) [97]. Для этого, водный раствор аммиака медленно по каплям добавляли в водный раствор нитрата церия (III) и нитрата серебра при комнатной температуре при перемешивании. Добавление аммиака приводит к образованию осадков Ce(OH)<sub>3</sub> и AgOH. Осадок AgOH быстро переходит в комплекс Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Затем происходит адсорбция аммиачного комплекса серебра на гидроксиде церия, сопровождающаяся протеканием окислительно-восстановительно-восстановительной реакции при PH ~ 12 с получением Ag и Ce (OH)<sub>4</sub>:

 $Ce(OH)_3 + Ag(NH_3)_2OH + 2H_2O = Ce(OH)_4 + Ag^0 + 2NH_4OH.$ 

О протекании этой реакции свидетельствовало изменение цвета раствора на более темный (из-за появления наночастиц серебра, поглощающих свет в видимой области). Полученный образец обозначен как Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP).

Метод пропитки предварительно восстановленного CeO<sub>2</sub> был также использован для создания катализатора с усиленным межфазным взаимодействием Ag-CeO<sub>2</sub>. Для этого, CeO<sub>2</sub> был предварительно восстановлен при 500 °C в потоке H<sub>2</sub>/Ar для образования частиц Ce<sup>3+</sup> на поверхности наночастиц диоксида церия. Пропитка CeO<sub>2</sub> водным раствором AgNO<sub>3</sub> сопровождалась окислительно-восстановительной реакцией между Ce(III) и Ag<sup>+</sup>, приводящей к образованию границы раздела Ag–CeO<sub>2</sub>. После пропитки катализатор образец был высушен при 80 °C и прокален при 500 °C в потоке воздуха. Полученный катализатор обозначен Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp).

Для приготовления нанесенной Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> серии катализаторов в качестве носителя использовался мезопористый силикагель, полученный методом золь-гель. В синтезе силикагеля в качестве источника оксида кремния использовался тетраэтоксиортосилан (ТЭОС), катализатор гидролиза и поликонденсации —  $HNO_3$  (х.ч.). Для получения мезопористой структуры синтезированный SiO<sub>2</sub> выдерживали в растворе NH<sub>4</sub>OH в течение 2 суток, после силикагель высушивался при 80 °C и подвергался последующей термической обработке при 550 °C в течение 5 ч.

# 2.1.2 Синтез SiO<sub>2</sub>, Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов

Для синтеза нанесенных  $Ag/SiO_2$  и  $Ag-CeO_2/SiO_2$  каталитических систем благоприятнее использование силикагелей, обладающих мезопористостью, обеспечивающей эффективный транспорт реагентов и продуктов реакции. Наличие микропор может приводить к снижению активных центров на поверхности катализатора за счёт капсулирования активного компонента или образования углеродных отложений на поверхности катализатора [183]. Использование в качестве носителя коммерческих силикагелей ограничено, т. к. в своем составе имеет примеси алюминия, железа и натрия, которые в дальнейшем могут негативно отразиться на реализации процесса. Исходя из этого, в качестве носителя для приготовления модельных катализаторов, был выбран химически чистый мезопористый силикагель, полученный методом золь-гель. Метод золь-гель имеет ряд преимуществ, таких как: упрощенная технологическая схема синтеза; возможность получения силикагеля высокой степени чистоты; а также возможно управление пористым пространством силикагеля на стадии синтеза.

При синтезе силикагеля золь-гель методом в качестве источника оксида кремния использовался тетраэтоксиортосилан (ТЭОС), как наиболее доступный и распространённый алкоксид, катализатор гидролиза и поликонденсации — HNO<sub>3</sub> (марки х.ч.), в качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Методика получения силикагеля заключалась в следующем: к 35 мл дистиллированной воды добавляли 3 мл азотной кислоты,

затем, к получившемуся раствору дозировали 35 мл ТЭОСа. Данный раствор перемешивали с использованием магнитной мешалки в течение часа при комнатной температуре. Полученный золь переносили в пластиковую герметичную посуду и помещали в сушильный шкаф на трое суток для дальнейшего гелирования и созревания при температуре 50 °C. Для получения мезопористой структуры полученный SiO<sub>2</sub> выдерживали в растворе NH<sub>4</sub>OH в течение 2 суток [184]. После этого силикагель высушивался и подвергался последующей термической обработке при температуре 550 °C в течение 5 часов.

Приготовление модельных систем Ag/SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (5 масс. % Ag и 5 масс. % CeO<sub>2</sub>) на основе полученного силикагеля, производилось методом пропитки по влагоемкости с использованием водных растворов AgNO<sub>3</sub> и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Для всех систем проводилась сушка при 80 °C 12 ч с последующим прокаливанием в потоке воздуха при 500 °C.

#### 2.1.3 Синтез Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов

Для нанесенной Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> серии катализаторов (5 масс. % Ag и 10 масс. % CeO<sub>2</sub>) в качестве носителя использовался мезопористый силикагель, полученный методом золь-гель (см. методику приготовления 2.1.2).

Для регулирования взаимодействия между частицами Ag и CeO<sub>2</sub> на поверхности силикагеля варьировали порядок и способ введения предшественников серебра и оксида церия. Приготовление каталитических систем, на основе полученного силикагеля, производилось методом пропитки по влагоемкости с использованием водных растворов AgNO<sub>3</sub> и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. В зависимости от последовательности и способа нанесения активных компонентов на носитель, были синтезированы следующие образцы:

- *Ag/CeO*<sub>2</sub>/*SiO*<sub>2</sub> (*imp*) – получен пропиткой силикагеля нитратом церия, прокалён при 500 °C, затем пропитан раствором нитрата серебра и подвержен термической обработке в потоке воздуха при 500 °C.

- *Ag-CeO*<sub>2</sub>/*SiO*<sub>2</sub> (*co-imp*) – получен пропиткой силикагеля смешанным раствором нитратов серебра и церия с последующей термообработкой в атмосфере воздуха при 500 °C.

- Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red.imp) – система CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, полученная путём пропитки силикагеля раствором нитрата церия с последующей термообработкой при 500 °C, подвергалась восстановительной предобработке в токе H<sub>2</sub>/Ar (H<sub>2</sub> 10 об. %) в режиме температурно-программированного восстановления (TПВ) до 500 °C для увеличения доли Ce(III) в структуре частиц оксида церия. Затем восстановленный образец CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> без контакта с воздухом подвергался пропитке раствором аммиачного комплекса нитрата серебра (Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>) при pH ~ 12 для протекания окислительно-восстановительной реакции между Ce(III) на поверхности

частиц диоксида церия с ионным серебром [185]. Этот подход был реализован для увеличения взаимодействия между серебром и оксидом церия в структуре Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализатора.

2.2 Физико-химические методы исследования носителей и катализаторов

# 2.2.1 Элементный анализ

Элементный анализ катализаторов проводили методом рентгенофлюоресцентного анализа (РФлА) с использованием рентгеновского флуоресцентно-волнового дисперсионного спектрометра (XRF-1800, Shimadzu, Япония). Источник представлял собой рентгеновскую трубку с Rh-анодом, напряжением 40 кB, током 95 мA и диафрагмой 10 мм.

# 2.2.2 Удельная поверхность и пористость

Для измерения удельной поверхности и распределения пор по размерам использовался метод низкотемпературной адсорбции азота. Определение проводилось на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе «TriStar 3020» (Micromeritics, USA) по данным адсорбции азота при температуре -196 °C. Для определения величины удельной поверхности ( $S_{ya}$ ) использовался многоточечный (10-12 точек) метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) в интервале относительного давления азота Р/Р<sub>0</sub> от 0,05 до 0,30. Перед измерением удельной поверхности была проведена дегазация (200 °C, вакуум) в течение 120 мин. Определение распределения пор по размерам проводилось с использованием метода Баррета-Джойнера-Халенды (ВЈН), анализируя десорбционную ветвь изотермы адсорбции–десорбции азота.

#### 2.2.3 Рентгенофазовый анализ

Метод рентгенофазового анализа (РФА) использовался для изучения фазового состава и оценки размера частиц (ОКР) серебра и оксида церия. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществлялся методом скользящего пучка на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием CuK<sub> $\alpha$ </sub>-излучения ( $\lambda$ =1,5418 Å) и Ni-фильтра. Условия съемки: скорость сканирования 2 град/мин, интенсивность излучения 1000 ед., напряжение на трубке 25 кВ, ток 20 мА. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных ICSD и PDF, размеры кристаллитов определяли по уравнению Шеррера, а программное обеспечение POWDER CELL 2.4 использовали для детального анализа профиля и расчета структурных параметров.

#### 2.2.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Структуру образцов, а также морфологические и кристаллографические особенности нанесённого серебра и оксида церия изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на микроскопе JEM-2200FS (JEOL, Япония) с разрешением 0,1 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Параметры кристаллической решётки рассчитывались с использованием Фурье-преобразования (Fast Fourier Transform) на программе DigMicrograph (GATAN).

## 2.2.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Химическое состояние поверхности Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на VG Microtech ESCA 3000 Multilab анализаторе, оборудованном двойным Mg/Al анодом. Немонохроматизированное Al Kaизлучение (1486,6 эВ) использовалось в качестве источника возбуждения. Катализаторы предварительно измельчались, спрессовывались и далее анализировались в виде таблеток, установленных на двухсторонней клейкой ленте. Давление в аналитической камере находилось в диапазоне 10-8 Торр. Быстрое сканирование области Ce3d было выполнено перед каждым анализом, чтобы оценить возможное восстановление образцов под действием рентгеновского луча. Анализ пиков проводился с помощью программного обеспечения CasaXPS. Атомное содержание компонентов рассчитывали по интенсивности пика с использованием коэффициентов чувствительности, предоставленных с помощью программного обеспечения. Значения энергии связи (BE) приведены с точностью  $\pm$  0,15 эВ, а процентное содержание атомов с точностью  $\pm$  10%.

# 2.2.6 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния (КР) были сняты с использованием конфокального Рамановского микроскопа InVia (Renishaw, Великобритания). Перед анализом катализаторы предварительно подвергались обработке в режиме температурно-программированного окисления (ТПО) в диапазоне температур от 25 до 500 °C с выдержкой 20 мин при 500 °C, а затем в режиме температурно-программированного восстановления (ТПВ) (10 об.%.  $H_2$  в Ar) при температуре от 25 до 200 °C с выдержкой при 200 °C в течение 20 минут. Та же предварительная обработка была проведена перед каталитическими испытаниями.

#### 2.2.7 Синхронный термический анализ

Исследование кислородной емкости (OSC) образцов осуществляли термогравиметрическим анализом (ТГА) с помощью системы TGA/DSC1 STAR (Mettler, Испания). Образец (15 мг) предварительно обрабатывали в потоке N2 (30 мл/мин) при нагревании от 25 до 500 °C (10 °C/мин) (стадия 1), время выдержки при 500 °C составляло 15 мин (стадия 2). Затем образец охлаждали в атмосфере N<sub>2</sub> до 150 °C (стадия 3). При 150 °C образец насыщали чистым O2 (30 мл/мин) в течение 1 часа (стадия 4) и охлаждали до 25 °С, также в атмосфере О<sub>2</sub> (стадия 5). Наконец, образец нагревали в атмосфере N<sub>2</sub> (30 мл/мин) от комнатной температуры до 800 °C (5 °C/мин) (стадия 6). Стадии 1, 2 были выполнены с целью удаления адсорбированной воды, кислорода или карбонатов; во время этапа 3 образец выдерживали при 150 °C для осуществления хемосорбции О<sub>2</sub>. Шаги 4, 5 были направлены на заполнение кислородных вакансий; наконец, на этапе 6 происходило десорбция хемосорбированных форм кислорода, а потеря массы учитывалась для оценки содержания кислородных вакансий в образце.

#### 2.2.8 Метод температурно-программированного восстановления в водороде

Особенности восстановления образцов изучали методом температурнопрограммированного восстановления в водороде (ТПВ-H<sub>2</sub>), (ChemiSorb 2750, Micromeritics, США), используя газовую смесь H<sub>2</sub> + Ar (10 об. % H<sub>2</sub>), в температурном диапазоне от 25 до 750 °C при скорости потока газа 20 мл/мин и скорости нагрева 10 град/мин. Перед каждым экспериментом образцы подвергали предварительной окислительной обработке в потоке воздуха (20 мл/мин) в режиме температурно-программируемого окисления (ТПО), нагревая их до 500 °C со скоростью 10 град/мин и выдерживая при этой температуре в течение 10 мин.

#### 2.3 Каталитические эксперименты

# 2.3.1 Исследование каталитических свойств в реакции дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола

Температурно-программируемые реакции газофазного окисления и дегидрирования этанола для серии нанесенных Ag/SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (5 масс. % Ag и 5 масс. % CeO<sub>2</sub>) каталитических систем проводили при атмосферном давлении в трубчатом кварцевом реакторе с внутренним диаметром 6 мм в проточном режиме с неподвижным слоем

катализатора (фракция частиц размером 0,25–0,5 мм; навеска 0,5 г). Молярное соотношение компонент газовой реакционной смеси, подаваемой в реактор: этанол/O<sub>2</sub>/He = 2/18/80 в случае окисления и этанол/He = 2/98 в случае дегидрирования; скорость потока 60 мл/мин. Измерение температуры производили внутри реактора ( $\pm$ 1°C) с помощью термопары, помещенной в слой катализатора. Скорость нагрева реактора 2 °C/мин. Анализ реакционной смеси проводился методом газовой хроматографии с использованием двух пламенно-ионизационных детекторов. Разделение органической составляющей газовой смеси (метан, этилен, этанол, ацетальдегид, уксусная кислота, диэтиловый эфир, этилацетат) проводилось на капиллярной колонке длиной 30 м., диаметром 0,32 мм (неподвижная фаза – пористый полимер на основе дивинилбензола) при температуре 170 °C. Для разделения СО и CO<sub>2</sub> использовалась металлическая набивная колонка с полимерным пористым сорбентом Рогарак Q длиной 1,5 м, термостатированная при 20 °C. Далее СО и CO<sub>2</sub> пропускались через метанатор, преобразующий CO, CO<sub>2</sub> в метан, с последующим анализом на ламенно-ионизационном детекторе.

Исследование каталитических свойств нанесенной Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> серии катализаторов (5 масс. % Ag и 10 масс. % CeO<sub>2</sub>) в реакции дегидрирования этанола (в аэробных условиях) изучали в проточном режиме при атмосферном давлении в трубчатом U-образном кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора (0,25–0,5 мм, объем 0,5 см<sup>3</sup>). Реакционную смесь, содержащую 2 об. % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и 18 об. % O<sub>2</sub> в He, пропускали через слой катализатора со скоростью 60 мл/мин. Содержание этанола, ацетальдегида, уксусной кислоты, диэтилового эфира и этилацетата в реакционной смеси измеряли методом газовой хроматографии на приборе Кристалл 5000.2 (Хроматэк, Россия), снабженном капиллярной колонкой Zebron Wax plus (30 м × 0.32 мм) и пламенно-ионизационным детектором, при температуре 160 °C. Для разделения CO и CO<sub>2</sub> применяли металлическую набивную колонку, заполненную полимерным пористым сорбентом Carbosieve S II, используя детектор по теплопроводности.

#### 2.3.3 Окисление сажи

Для изучения каталитической активности образцов в реакции горения сажи использовался синхронный термический анализ (СТА-ТГА). Испытания проводились с использованием термогравиметра STA 449F1 (NETZSCH, Германия). Модельную дизельную систему готовили смешиванием 5 масс. % сажи с полученными катализаторами. Для получения тесного контакта между катализатором и сажей, использовали агатовую ступку и интенсивно перемешивали компоненты в течение 10 мин. ТГА проводили в диапазоне температур 100–800 °С и скорости нагрева 10 °С/мин в потоке воздуха с масс-спектрометрическим контролем состава продуктов в газовой фазе.

#### 2.3.2 Окисление СО

Изучение каталитических свойств, синтезированных образцов в реакции окисления CO проводили в трубчатом U-образном кварцевом реакторе с внутренним диаметром 6 мм при атмосферном давлении в режиме температурно-программированного нагрева на приборе «Chemisorb 2750» (Micromeritics, USA), оборудованного газовым масс-спектрометром UGA-300 (Stanford Research Systems) для контроля концентраций CO (m/z = 28), CO<sub>2</sub> (m/z = 44) и O<sub>2</sub> (m/z = 32). Перед каталитическим испытанием образцы (фракция частиц 0,25-0,5 мм) предварительно обрабатывали в потоке воздуха до 500 °C в течение 10 минут.

При исследовании каталитической активности Ag/CeO<sub>2</sub> образцов через слой образца массой 0,45 г пропускали реакционную смесь состава 0,5 об. % CO и 4,4 об. % O<sub>2</sub> в He со скоростью потока 300 мл/мин, скоростью нагрева 10 °C/мин. Скорость реакции (W) и энергию активации ( $E_a$ ) оценивали для конверсии CO от 4,0 - 4,5 % до 20 % с использованием формулы:

W (число молекул/м<sup>2</sup> × c) = ( $C^0_{CO} \times X \times V_{RM}$ )/(m × S<sub>уд</sub>),

где  $C_{CO}^0$  - начальная концентрация CO (число молекул/ см<sup>3</sup>), X – степень превращения CO, V<sub>RM</sub> - скорость реакционной смеси (см<sup>3</sup>/с), m - масса образца (г), а S<sub>уд</sub> - площадь удельной поверхности (см<sup>2</sup>/г).

Для изучения каталитических свойств  $Ag/CeO_2/SiO_2$  образцов газовую смесь, содержащую 1 об. % CO, 1 об. %  $O_2$  в He, пропускали через слой катализатора (m = 0,1 г) со скоростью 20 мл/мин.

# ГЛАВА З ИЗУЧЕНИЕ СИЛЬНОГО/СЛАБОГО МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ В СЕРИИ Аg/CeO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ

В третьей главе диссертации изложены Ag/CeO<sub>2</sub> результаты исследований катализаторов, приготовленных разными способами: пропитка по влагоемкости, совместное осаждение, пропитка предварительно восстановленного CeO<sub>2</sub>. Первая часть главы посвящена изучению особенностей межфазного Ag-CeO<sub>2</sub> взаимодействия комплексом физико-химических методов исследования (низкотемпературная адсорбция N2, РФлА, ТГА, ТПВ-H2, ПЭМ ВР, РФЭС, КР-спектроскопия). Было показано (КР, РФЭС), что добавление серебра к СеО2 значительно увеличивает дефектность структуры носителя CeO<sub>2</sub>. Дефектная структура CeO<sub>2</sub> напрямую зависит от способа приготовления материала. Показано, что при использовании метода соосаждения и пропитки предварительно восстановленного CeO<sub>2</sub>, возможно получение материалов с сильным межфазным Ag-CeO<sub>2</sub> взаимодействием, вызванным эпитаксиальным ростом частиц серебра ( $d_{111} = 2,35$  Å) на поверхности CeO<sub>2</sub> ( $d_{111} = 3,1$  Å), а также высокой концентрацией кислородных вакансий. Вторая часть главы посвящена исследованию каталитических свойств Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов в реакции глубокого окисления CO, этанола и Усиление взаимодействия металл-носитель приводит к увеличению горения сажи. каталитической активности материалов в окислении вышеперечисленных органических соединений. Полученные результаты опубликованы в статьях [96, 186], а также представлены на международных и всероссийских конференциях.

# 3.1 Исследование физико-химических свойств Ag/CeO2 катализаторов

# 3.1.1 Текстурные и структурные свойства CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>

Исследование текстурных характеристик синтезированных носителей и нанесенных серебряных катализаторов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота. На рисунке 3.1 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам для оксида церия и Ag-содержащих систем на его основе. Изотермы могут быть отнесены к IV типу изотерм (по классификации ИЮПАК) с гистерезисом в области относительных давлений  $(P/P^0)$  0,45-0,9, что указывает на мезопористую структуру образцов. Из распределений пор по размерам видно, что для исходного носителя CeO<sub>2</sub> и для Ag-содержащих систем характерно наличие пор размером 2-10 нм, что хорошо согласуется с особенностями формы изотермы адсорбции-десорбции-десорбции азота.



Рисунок 3.1 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов

Основные текстурные и структурные свойства образцов приведены в таблице 3.1. По данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА) содержание серебра в приготовленных катализаторах составило 10-15 масс.%. Носитель характеризуется величиной площади удельной поверхности 66 м<sup>2</sup>/г, объемом пор 0,098 см<sup>3</sup>/г и размером пор 4,8 нм. Нанесении серебра на поверхность оксида церия методом пропитки приводит к уменьшению величины площади удельной поверхности до 33 м<sup>2</sup>/г и сопровождается модификацией пористой текстуры катализатора Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) (объем пор уменьшается до 0,061 см<sup>3</sup>/г, в то время как размер пор составляет 5,2 нм).

Образец	Содержание, масс. % (РФлА)		S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	Размер пор,	2θ 111(CeO2)	d <sub>111</sub> (CeO <sub>2</sub> ), Å	D <sub>(CeO2),</sub> HM
	Ag	CeO <sub>2</sub>			HM			
CeO <sub>2</sub>	-	100	66	0,098	4,8	28,59	3,121	12,5
Ag/CeO <sub>2</sub> (imp)	14,1	85,9	33	0,061	5,2	28,58	3,121	11,4
Ag-CeO <sub>2</sub> (co-DP)	10,2	89,8	16	0,044	7,9	28,48	3,134	14,1
Ag/CeO <sub>2</sub> (red-imp)	15	85	22	0,042	4,1	28,48	3,134	12,3

Таблица 3.1- Текстурные и структурные свойства CeO2 и Ag/CeO2 катализаторов

Удельная поверхность (22 м<sup>2</sup>/г и 16 м<sup>2</sup>/г соответственно), объем пор (~ 0,04 см<sup>3</sup>/г) для катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) и Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP), а также средний размер пор (4,1 нм) для Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) значительно ниже по сравнению с кристаллическим CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> (imp). Увеличение размера пор (7,9 нм) для катализатора Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) с небольшим значением

объема пор по сравнению с этими значениями для других катализаторов связано с большим размером частиц CeO<sub>2</sub>, что свидетельствует о влиянии серебра на размер формирующихся на стадии осаждения частиц предшественника оксида церия.

Полученные результаты показывают наличие взаимодействия предшественников серебра и оксида церия на стадии синтеза, связанных с изменением текстурных свойств оксида церия, что является необходимым для достижения усиленного взаимодействия серебра с носителем.

Рентгенофазовый анализ использовался для оценки природы образовавшихся кристаллических фаз и для расчета размера кристаллитов в соответствии с уравнением Шеррера. Рентгенограммы полученных катализаторов показаны на рисунке 3.2. Для СеО<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов характерно присутствие рефлексов, относящихся к фазе CeO<sub>2</sub> с кубической структурой (ICSD # 28753) с основным РФА пиком (111) при  $2\theta = 28.59$  ° (таблица 3.1). Размер частиц СеО<sub>2</sub>, оцененный по величине ОКР, составляет ~11-14 нм. Значительный сдвиг дифракционных пиков, относящихся к фазе диоксида церия, в область малых углов наблюдается для Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) катализаторов (сдвиг от 28,59 ° до 28,48 ° 20). Кроме того, увеличение параметра кристаллической ячейки (d<sub>111</sub>) оксида церия для Ag/CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) катализаторов (от 3,121 нм до 3,134 нм) может указывать на рост числа кислородных вакансий в структуре CeO<sub>2</sub> в присутствии серебра [147], или/и на включение ионов  $Ag^+$  (ионный радиус  $Ag^+$  0,88 Å) в решетку  $CeO_2$  (ионный радиус  $Ce^{4+}$  1,13 Å) [57, 187].



Рисунок 3.2 – Рентгенограммы для CeO2 и Ag/CeO2 катализаторов

На дифрактограммах для Ag-содержащих катализаторов обнаружены рефлексы при  $2\theta$  = 38,1 ° и 44,3 °, соответствующие фазе металлического серебра (PDF 04-0783). Сдвиг основного

дифракционного пика серебра в область малых углов (от 38,116 ° до 38,04 ° 2 $\theta$ ) также наблюдается для катализаторов Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) (см. увеличенное изображение на рисунке 3.2). Это может быть связано с расширением кристаллической решетки серебра вследствие образования эпитаксиального слоя.

# 3.1.2 Исследование структурных и морфологических особенностей катализаторов методом ПЭМ ВР

Структура полученных катализаторов и распределение активного компонента исследована методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На рисунке 3.3 представлено ПЭМ изображение носителя CeO<sub>2</sub>, приготовленного методом осаждения. Видно, что образец представляет собой агломераты частиц диоксида церия с размерами 5-16 нм (рисунок 3.3 а), что согласуется с данными РФА (см. таблицу 3.1). На изображении того же образца в режиме ПЭМ ВР (рисунок 3.3 б) заметно, что агрегированные частицы CeO<sub>2</sub> тесно контактируют между собой различными гранями, преимущественно гранями (111) (d<sub>111</sub> = 3,1 A). Встречаются частицы, повернутые гранями (200) и (220) (d<sub>200</sub>=2,7Å и d<sub>220</sub>=1,9Å). Также видно, что частицы округлены и имеют форму, приближенную к сфере.

Для образцов Ag/CeO<sub>2</sub> было проведено исследование распределения серебра на поверхности оксида церия. На рисунке 3.4 представлен снимок ПЭМ ВР образца Ag/CeO<sub>2</sub> (imp). В нем серебро находится в виде кластеров размером от 0,5 до 3 нм. На модели дифракционной картины, полученной с применением Фурье-обработки соответствующих участков изображений,



Рисунок 3.3 – ПЭМ (а) и ПЭМ ВР (б) изображения образца CeO<sub>2</sub>

присутствуют рефлексы в форме фрагментов кольца, относящиеся к кристаллической решетке серебра (d<sub>111</sub> = 0,23–0,24 нм). Кольцевидную форму рефлексов можно объяснить структурным разупорядочением с отклонением от гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки серебра, характерной для фазы металла.

Эти искажения могут быть следствием образования кластеров металла. При исследовании относительно большого количества различных участков гранул данного катализатора было обнаружено только кластерное состояние серебра. Частицы серебра, которые различаются по

размеру характеру взаимодействия И с поверхностью CeO<sub>2</sub>, были обнаружены (рисунок катализатора Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP). 3.5) для Обнаружено образование частиц серебра размером 3-8 нм, при этом частицы серебра близки по форме сферическим, относительно к хорошо окристаллизованы с преобладанием грани (111) (d<sub>111</sub>=2,3Å), а также – для некоторых областей – с выраженной гранью (200) (d<sub>200</sub>=2,0Å) (рисунок 3.5 а). Также из ПЭМ изображения 3.5 (а) видно, что поверхность CeO<sub>2</sub> на некоторых участках очень дефектна, наблюдаются ступеньки при сохранении основной решётки СеО<sub>2</sub> (с преобладанием грани  $(111), d_{111}=3,1\text{Å}).$ 



Рисунок 3.4 – ПЭМ ВР изображение, полученное от образца Ag/CeO<sub>2</sub> (imp)

На других ПЭМ изображениях высокого разрешения (рисунок 3.5 б) видно, что для образца Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP) кроме хорошо окристаллизованных частиц серебра размером 3-8 нм (частица с хорошо выраженной гранью (111), лежащая на поверхности более крупной частицы CeO<sub>2</sub> со слабовыраженными рефлексами  $d_{200}=2,7$ Å и  $d_{311}=1,6$ Å), на поверхности CeO<sub>2</sub> также формируются ультрамалые частицы размером ~1 нм. На ПЭМ изображении в нижней левой части изображения (рисунок 8 б) видно, что на грани (200) CeO<sub>2</sub> (рефлекс с межплоскостным расстоянием  $d_{200}=2,7$ Å, присутствующий на обеих дифракционных картинах) наблюдается формирование слабо окристаллизованной частицы серебра (параметр межплоскостного расстояния  $d_{111}=2,4$ Å) с размером не более 2 нм. Из-за низкого контраста на ПЭМ изображениях металлического серебра по отношению к CeO<sub>2</sub> таким ультрамалые частицы серебра сложно различимы, однако дифракционная картина, построенная от этого участка, чётко указывает на наличие фазы именно серебра ( $d_{111}=2,4$ Å). На рисунке 3.5 в (1-4) показана миграция данных серебряных кластеров в катализаторе в течение ПЭМ исследований



Рисунок 3.5 – ПЭМ ВР изображения, полученные от Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP)

Для выявления характера взаимодействия частиц серебра с поверхностью CeO<sub>2</sub> необходимо проанализировать ПЭМ изображения, представленные на рисунке 3.5 г и д. На рисунке 3.5 г видно, что 2 частицы серебра эпитаксиально связаны с поверхностью носителя. В верхней части изображения можно увидеть переход кристаллической решётки частицы серебра размером 4-5 нм, ориентированной гранью (200) ( $d_{200}=2,06Å$ ), в решётку CeO<sub>2</sub> с параметром межплоскостного расстояния  $d_{200}=2,7Å$ . В нижней части ПЭМ изображения наблюдается переход искажённой решётки ( $d_{111}=2,2Å$ ) частицы серебра с размером менее 2 нм в решётку CeO<sub>2</sub> с параметром  $d_{200}=2,7Å$ . Несмотря на значительное различие межплоскостных расстояний решётки серебра и  $d_{111}=2,2Å$ ) и CeO<sub>2</sub> ( $d_{200}=2,7Å$ ), между ними обнаружен эпитаксиальный контакт. На ПЭМ изображении, представленном на рисунке 3.5 д наблюдается характерный для эпитаксии частиц узор Муара с параллельными полосами, что соответствует

контакту наночастиц серебра (d<sub>111</sub> = 2,3Å) размером ~2 нм с поверхностью CeO<sub>2</sub> (d<sub>111</sub> = d<sub>111</sub>=3,1Å). На данном ПЭМ изображении показано 4 участка, где существует эпитаксиальный контакт между частицами металла и CeO<sub>2</sub>. При этом эпитаксия серебра на поверхности CeO<sub>2</sub> наиболее характерна для кристаллических наночастиц металла размером 2–3 нм. Таким образом, результаты ПЭМ для катализатора Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) указывают на наличие сильного взаимодействия металл-носитель, выраженного в эпитаксиальном росте кластеров/наночастиц Ag на поверхности CeO<sub>2</sub>. По-видимому, существует некий критический размер частиц серебра (порядка 2-3 нм), при котором возможна эпитаксия серебра на поверхности CeO<sub>2</sub>, даже при относительно высокой разности параметров кристаллической решётки (2,35 и 3,1 Å, ~ 25 %).

На рисунке 3.6 представлены ПЭМ изображения, полученные для катализатора Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp). ПЭМ ВР изображение с применением сканирующего режима с использованием широкоуглового детектора темного поля (HAADF-TEM) и соответствующее распределение Се и Ag для этого изображения показаны на рисунке 3.6 а, 3.6 б и 3.6 в, соответственно.



Рисунок 3.6 – Изображение HAADF-TEM (а), соответствующее распределение Ce (б) и Ag (в) для этого изображения и ПЭМ ВР изображения (г и д) для катализатора Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp)

Наночастицы серебра равномерно распределены на поверхности носителя. Небольшие кластеры серебра размером ~ 1 нм обнаружены на ПЭМ ВР изображениях (рисунок 3.6 г, д). Из дифракционной картины, полученной с применением Фурье-обработки (вставки к ПЭМ изображениям на рисунке 3.6 г, д) видно, что небольшие кластеры относятся к металлическому серебру с параметром решетки  $d_{111} \approx 2,3$  Å. Для Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) катализатора также

обнаружен эпитаксиальный рост кластеров Ag ( $d_{111} \approx 2,3$  Å) на поверхности оксида церия ( $d_{111} \approx 3,1$  Å) (рисунок 3.6 д), что указывает на наличие сильного взаимодействия Ag-CeO<sub>2</sub> в представленном катализаторе.

#### 3.1.3 Исследование химического состояния поверхности катализаторов методом РФЭС

Для исследования химического состояния поверхности полученных катализаторов использовали метод РФЭС. На рисунке 3.7 (а) представлен Се3d РФЭ спектр. Для исключения артефактов в Ce3d спектре, которые могут возникать вследствие восстановления Ce<sup>4+</sup> под действием рентгеновского пучка, РФЭ спектр записывали в быстром режиме (3 минуты) и сравнивали с РФЭ спектром, записанном в нормальном режиме (время записи около 2 часов). Только небольшое увеличение Ce (III) наблюдается для всех образцов (см. рисунок 3.7 (б) для РФЭ спектра CeO<sub>2</sub>, в качестве примера). Таким образом, быстрая съемка спектров была использована для оценки процентного содержания Ce (III) и Ce (IV), в то время как длительная использовалась для оценки поверхностной концентрации элементов.

Для Ce3d спектра была проведена деконволюция РФЭ пиков согласно Burroghs и др. [188] на десять компонентов, которые учитывают расщепление спиновой орбиты Ce3d<sub>5/2</sub>, Ce3d<sub>3/2</sub> и другие расщепления, вызванные перераспределением энергетического спектра. Существуют четыре РФЭ пика (обозначенные как v<sup>0</sup>, u<sup>0</sup>, v<sup>i</sup>, u<sup>i</sup>), относящиеся к состоянию Ce (III), и шесть пиков (обозначенные как v, u, v<sup>ii</sup>, u<sup>ii</sup>, v<sup>iii</sup>, u<sup>iii</sup>), относящиеся к Ce (IV). Данные были подобраны с использованием ограничений между соответствующими компонентами Ce3d<sub>5/2</sub>, Ce3d<sub>3/2</sub>, установленных Preisler и др. [189]. Процентное содержание Ce<sup>3+</sup> для всех Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов представлено в таблице 3.2 и варьируется от 22-28 %.

Аg3d спектр представляет собой  $3d_{5/2}$  рефлекс при энергии связи ( $E_{cB}$ ) 368,6-368,9 эВ с расщеплением ~ 6 эВ для дублета  $3d_{3/2}$ . Согласно литературным данным [64, 190, 191, 192, 193] значение  $E_{cB}$  Ag3d<sub>5/2</sub>, соответствующее металлическому состоянию серебра, находится в диапазоне 368,0-368,3 эВ. Наблюдаемый сдвиг РФЭ пика Ag3d<sub>5/2</sub> в сторону более высоких  $E_{cB}$ , обусловлен релаксацией, полученной вследствие фотоэмиссии и зависящей от формы и/или размера частиц металла [117]. В работах [194, 195] было показано, что положительный сдвиг  $E_{cB}$  (+ 1-2 эВ) связан с высокодисперсными металлическими частицами/кластерами, нанесенными на оксиды. В нашем случае, значительный сдвиг в сторону более высокого значения  $E_{cB}$  (368,9 эВ) наблюдается для катализатора Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) и соответствует присутствию малых металлических частиц серебра на поверхности катализатора. Сдвиг  $E_{cB}$  от 368,9 эВ до 368,8 эВ для Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) катализатора и сдвиг  $E_{cB}$  до 368,6 эВ для Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) катализаторов можно объяснить увеличением размеров Ag частиц [195] или/и усилением электронного взаимодействия металл-носитель [196, 197, 198]. Кроме того, сдвиг  $E_{cB}$  в область низких значений может быть объяснен обратным спиловером атомов кислорода с границы раздела фаз Ag-CeO<sub>2</sub> на наночастицы Ag, вызванным предвосстановлением поверхности CeO<sub>2</sub> [117]. Образование Ag<sub>2</sub>O маловероятно, поскольку в этом случае следует наблюдать гораздо больший отрицательный сдвиг  $E_{cB}$  Ag3d (367,6 эВ) [117, 193,]



Рисунок 3.7– Се3d РФЭ спектры (а), быстрая и длительная съемка Се3d спектров для CeO<sub>2</sub> (б), Ag3d (в) и Ag MNN (г) спектры для Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов

Для интерпретации химического состояния серебра проводилось исследование в Оже-области Ag MNN, где Оже параметры (AP) были рассчитаны как Ag3d<sub>5/2</sub> E<sub>cB</sub> + Ag M4N45N45 KE (Таблица 3.2). Для всех Ag-содержащих катализаторов кинетические энергии (KE) и AP (Таблица 3.2) отличаются от значений, соответствующих

металлическому состоянию Ag и Ag<sub>2</sub>O. В соответствии с работами [193, 199, 200], экспериментальные значения AP (721,7; 710,8 и 721,4 для Ag/CeO<sub>2</sub> (imp), Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp), соответственно) могут указывать на образование солеподобного состояния Ag (как в AgNO<sub>3</sub>) на границе раздела Ce-Ag-O [201]. Это особенно заметно в случае катализатора Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP), показывающего самое низкое значение AP. Более того, нельзя исключать, что такие значения AP обусловлены образованием переходных структур на границе между Ag и CeO<sub>2</sub>, как это наблюдалось для Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [193, 200].

В таблице 3.2 также представлены значения атомных отношений Ag/Ce. Для Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) характерно самое высокое количество поверхностного серебра (соотношение Ag/Ce = 0,99), тогда как Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) характеризуется наименьшим количеством поверхностного серебра (Ag/Ce = 0,31). Полученные из РФЭС атомные отношения Ag/Ce (таблица 3.2) сравнивались с данными РФлА.

Таблица 3.2 – Анализ состава поверхности и объема исследуемых образцов катализаторов и носителя по данным РФЭС и РФлА

Образец	Ce(III)- Ce(IV)	Е <sub>св</sub> в O1s, эВ (вклад каждого состояния)	E <sub>св</sub> в Ag3d5/2, eV	Оже параметр, eV	Ад/Се (РФЭС)	Ag/Ce (РФлА)
CeO <sub>2</sub>	22 %-78%	530,0 (80%) 532,6 (20%)	-	-	_	_
Ag/CeO <sub>2</sub> (imp)	28%-72%	530,0 (66%) 532,2 (34%)	368,9	721,7	0,99	0,36
Ag-CeO <sub>2</sub> (co-DP)	26%-74%	529,7 (79%) 532,3 (21%)	368,8	710,8	0,31	0,23
Ag/CeO <sub>2</sub> (red-imp)	22 %-78%	530,0 (71%) 532,2 (29%)	368,6	721,4	0,46	0,40

Для катализатора Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) увеличение атомного соотношения Ag/Ce, полученного из данных PФЭС, по сравнению с Ag/Ce, полученном из PФлA, подтверждает наличие большого количества частиц серебра на поверхности катализатора. В то время как для Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red.-imp) катализаторов значения Ag/Ce соотношений, полученных из PФЭС и PФлA данных, относительно близки. Данный факт свидетельствует о равномерном распределении серебра как на поверхности оксида церия, так и в его объеме (включение ионов серебра в решетку оксида церия).

Область O1s типична для материалов на основе оксида церия. Согласно литературным данным [202, 203], пики O1s с энергиями связи 529,7, 530,0 и 532,3 эВ относятся к ионам кислорода в решетке CeO<sub>2</sub>, ионам кислорода в кислород-дефицитной решетке CeO<sub>2</sub> (объемные кислородные вакансии), и поверхностно-хемосорбированные виды кислорода, соответственно.

3.1.4 Исследование кислородных вакансий катализаторов методом КР-спектроскопии

Методом КР спектроскопии исследованы особенности строения межфазной границы с точки зрения ее дефектной структуры. КР спектры CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов регистрировали после предварительного окисления образцов в диапазоне температур от 25 до 500 °C с выдержкой 20 мин при 500 °C и последующим восстановлением (10 об.%. H<sub>2</sub> в Ar) при температуре от 25 до 200 °C с выдержкой при 200 °C в течение 20 минут (рисунок 3.8). КР полосы ниже 200 см<sup>-1</sup> можно отнести к рассеянию частиц [204]. Широкие КР полосы около 300 см<sup>-1</sup> могут быть связаны со смещением атомов кислорода от нормальных положений во флюоритной решетке [205]. Для CeO<sub>2</sub> наблюдается высокоинтенсивная КР полоса при 465 см<sup>-1</sup>, которая соответствует  $F_{2g}$  моде колебаний кубической флюоритной структуры CeO<sub>2</sub> [206].



Рисунок 3.8 – КР-спектры CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов после окисления при 500 °C с последующим восстановлением при 200 °C (а) с увеличенным участком  $F_{2g}$  КР полос (б)

Для катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub> (imp), Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) наблюдается сдвиг КР полосы  $F_{2g}$  от 465 до 462, 458 и 456 см<sup>-1</sup>, соответственно (см. рис. 3.8 б). Согласно литературным данным [207], КР сдвиг в красную (длинноволновую) область относительно первоначальной линии, свидетельствует о дефектности структуры CeO<sub>2</sub>. Широкий КР пик в области от 500 до 630 см<sup>-1</sup> с максимумом при ~ 560 см<sup>-1</sup> характерен для всех Ag-содержащих катализаторов. Эта вызванная дефектами мода, обозначенная как D<sub>1</sub>, может быть связана с наличием объемных кислородных вакансий (O<sub>v-b</sub>) из-за наличия ионов Ce<sup>3+</sup> в структуре образца и/или может быть результатом включения ионов серебра в решетку оксида церия [60, 90, 208]. КР пик с максимумом при ~ 950 см<sup>-1</sup> (D<sub>2</sub>), наблюдаемый только

для катализатора Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP), может указывать на образование пероксидных форм кислорода (O<sup>-</sup>), что, вероятно, связано с влиянием поверхностных кислородных вакансий (O<sub>v-s</sub>) [209, 210, 211]. Высокое содержание O<sub>v-s</sub> вакансий обусловлено наличием Ce-Ag-O интерфейса, предложенного на основе значений Оже-параметра (таблица 3.2).

Отношение интенсивности двух пиков,  $I_{D1}/I_{F2g}$  and  $I_{D2}/I_{F2g}$  ( $I_{F2g}$  использовался в качестве внутреннего стандарта), представляет собой количественную интерпретацию содержания кислородных вакансий в объеме O<sub>v-b</sub> и на поверхности O<sub>v-s</sub>, соответственно. Отношение I<sub>D1</sub>/I<sub>F2g</sub> составляет 0,28, 0,3 и 0,79 для катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub> (imp), Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp), соответственно. Отношение I<sub>D2</sub>/I<sub>F2g</sub> составляет 0,08 и 0,54 для Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) и Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP). Расчет отношения I<sub>D2</sub>/I<sub>F2g</sub> для Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) невозможен и не приводится. Кроме того, величина ширины основного КР пика при 460 см <sup>1</sup> на половине высоты (FWHM) также зависит от количества кислородных вакансий [212, 213]. Таким образом, высокое значение величины FWHM связано с большим количеством кислородных вакансий в структуре CeO<sub>2</sub> [207]. FWHM значения, рассчитанные для Ag/CeO<sub>2</sub> (imp), Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) и Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) катализаторов равны 17,5; 20,9 и 31,5, соответственно, что свидетельствует об увеличении кислородных вакансий в решетке в указанном порядке образцов, и данная тенденция согласуется с данными РФЭС O1s (см. таблицу 3.2). Таким образом, Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) характеризуются повышенным количеством кислородных вакансий по сравнению с Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) катализатором. Следует отметить, что поверхностные кислородные вакансии преобладают для Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP), в то время как большее количество объемных вакансий характерно для Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) катализатора.

# 3.1.5 Исследование реакционной способности активной поверхности катализаторов к восстановлению методом ТПВ-Н<sub>2</sub>

Методом ТПВ-H<sub>2</sub> исследован характер восстановления окисленных состояний компонентов на поверхности синтезированных образцов. На рисунке 3.9 и в таблице 3.3 представлены полученные результаты. ТПВ профиль CeO<sub>2</sub> характеризуется двумя областями поглощения водорода: ТПВ пики в диапазоне 350-750 °C можно объяснить восстановлением поверхности наночастиц CeO<sub>2</sub>, а пик выше 750 °C можно связать с восстановлением объемной фазы CeO<sub>2</sub> до Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [113, 214, 215]. Площадь пиков в области температур 350-750 °C соответствует расходу водорода 145 мкмоль/г, в то время как при восстановлении объема CeO<sub>2</sub> зарегистрировано 181 мкмоль/г.



Рисунок 3.9 – Профили ТПВ-Н2 для CeO2 и Аg/CeO2 катализаторов

Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> для Ад-содержащих катализаторов характеризуются небольшим поглощения водорода в диапазоне температур 0-350 °С и количеством пиков высокотемпературными пиками при 350-700 °C и более 700 °C, соответственно. Согласно литературным данным [121, 211], пик восстановления около 0 °C относится к восстановлению кислородных центров  $O_x^-$  ( $O_2^-$  и  $O^-$ ) на границе раздела Ag-CeO<sub>2</sub>. Пик при 70 °C, обнаруженный для Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) и Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP), связан с восстановлением кластеров дисперсного оксида серебра и/или окисленного серебра, стабилизированных на поверхности оксида церия [158]. Следует отметить, что для Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) катализатора не наблюдается ТПВ пика при 70 °C. ТПВ пики с максимумом при 120-130 °C связаны с восстановлением серебра из окисленных кластеров и из высокодисперсного оксида серебра, сильно взаимодействующих с поверхностью оксида церия [86, 216]. Для всех Адсодержащих катализаторов, количество H<sub>2</sub>, потребляемого в данном диапазоне температур, меньше теоретического (в диапазоне от 1000 до 1300 мкмоль/г) (см. таблицу 3.2). Это указывает на присутствие как металлических, так и ионных состояний серебра в Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторах после прокаливания. Присутствие металлического серебра также подтверждается данными РФА, ПЭМ и РФЭС.

Известно, что нанесенные благородные металлы (особенно серебро) активируют поверхностный кислород в решетке CeO<sub>2</sub> и способствуют диссоциации связи в молекуле H<sub>2</sub>, значительно облегчая поверхностное восстановление CeO<sub>2</sub> при низких температурах. Для всех Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов одновременное уменьшение интенсивности пика при 350-700 °C по сравнению с интенсивностью ТПВ пика,

60

Образец	Т <sub>пика</sub> , °С	Пик	Поглощение H <sub>2</sub> , ммоль/г	
	350-750	поверхностный СеО2	145	
CeO <sub>2</sub>	750-900	объемная фаза CeO <sub>2</sub>	181	
		Σ	326	
Ag/CeO <sub>2</sub> (imp)	0-350	AgO <sub>x</sub> и поверхностный CeO <sub>2</sub>	395	
	350-750	поверхностный CeO <sub>2</sub>	105	
	750-900	объемная фаза CeO <sub>2</sub>	409	
		Σ	909	
Ag-CeO <sub>2</sub> (co-DP)	0-350	AgO <sub>x</sub> и поверхностный CeO <sub>2</sub>	227	
	350-750	поверхностный CeO <sub>2</sub>	63	
	750-900	объемная фаза CeO <sub>2</sub>	315	
		Σ	605	
Ag/CeO <sub>2</sub> (red-imp)	0-350	AgO <sub>x</sub> и поверхностный CeO <sub>2</sub>	278	
	350-750	поверхностный CeO <sub>2</sub>	54	
	750-900	объемная фаза CeO <sub>2</sub>	317	
		Σ	649	

Таблица 3.3 – Температуры восстановления и количество поглощенного водорода для CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов

полученного для CeO<sub>2</sub>, и наличие интенсивных пиков при 185-210 °C можно объяснить низкотемпературным одновременным восстановлением оксида серебра и оксида церия Аналогичные эффекты наблюдались для Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов в работах [154], Au/CeO<sub>2</sub> [217], Pt/CeO<sub>2</sub> [218] и др. Эти результаты указывают на возможность одновременной активации окисленных центров серебра и оксида церия при относительно низких температурах. Таким образом, сильное взаимодействие металл-носитель позволяет одновременно восстанавливать окисленное серебро и оксид церия.

Наибольшее количество поглощённого  $H_2$  в области 0-350 °C зарегистрировано для Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) катализатора (395 мкмоль/г, таблица 3.3). Это объясняется восстановлением окисленных кластеров серебра, слабосвязанных с поверхностью оксида церия. Кривые TГ, полученные для Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) катализатора (см. далее рисунок 3.10) после термообработки в окислительной атмосфере, подтверждают, что для этого образца наблюдается наибольшая потеря массы с выделением кислорода при низких температурах, образование которого связано с десорбцией слабосвязанных форм кислорода. И наоборот, относительно небольшое количество поглощенного водорода, зарегистрированное для катализаторов Ag-

CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp), может быть результатом как уменьшения величины удельной поверхности (16 и 22 м<sup>2</sup>/г, соответственно), так и результатом присутствия большого количества металлического серебра, образовавшегося при протекании окислительно-восстановительной реакции между Ce<sup>3</sup> <sup>+</sup> и Ag<sup>+</sup> на стадии синтеза катализаторов.

Широкий ТПВ пик в диапазоне температур 350-750 °С относится к восстановлению приповерхностных слоев оксида церия. Количество H<sub>2</sub>, поглощенного в этом диапазоне, коррелирует со степенью взаимодействия между Ag и CeO<sub>2</sub> и зависит от метода приготовления катализатора. Все Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторы характеризуются более низким количеством поглощённого H<sub>2</sub> (54-105 мкмоль/г, таблица 3.3) по сравнению с количеством H<sub>2</sub>, рассчитанного для носителя CeO<sub>2</sub> (145 мкмоль/г). Наименьшее количество поглощённого H<sub>2</sub> было зарегистрировано для Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) катализатора (54 мкмоль/г), характеризующегося более сильным взаимодействием между Ag и CeO<sub>2</sub>. Наибольшее количество поглощенного H<sub>2</sub> (105 мкмоль/г), зарегистрированое для Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) при 350-700 °C, что свидетельствует о слабом Ag-CeO<sub>2</sub> взаимодействии в данном катализаторе.

Таким образом, на основании результатов ТПВ-Н<sub>2</sub> можно сделать следующие выводы:

 частицы серебра в Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторах существуют как в металлическом, так и в ионном состояниях, причем наибольшее количество окисленного серебра наблюдается для катализатора Ag/CeO<sub>2</sub> (imp);

2) серебро способствует низкотемпературному восстановлению поверхности оксида церия при 150-250 °C, вовлекая активные формы оксида церия в каталитическое низкотемпературное окисление;

3) уменьшение интенсивности пика восстановления приповерхностного слоя диоксида церия (350-700 °C) для Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов, по сравнению с ТПВ пиком для CeO<sub>2</sub>, может быть использовано как эквивалент измерения силы межфазного взаимодействия Ag-CeO<sub>2</sub>, которое увеличивается в ряду катализаторов: Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) <Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) <Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP).

#### 3.1.6 Исследование характера выделения кислорода из Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов в режиме

#### ΤΓΑ

ТГА эксперименты проводились с целью получения дополнительной информации о содержании вакансий кислорода в приготовленных Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторах. На рисунке

3.10 представлены ТГ кривые (в процентах потери массы образца) для Ад-содержащих катализаторов (после предварительной обработки до 150 °C в потоке O<sub>2</sub>) в диапазоне температур 100-800 °C в потоке N<sub>2</sub>. Кривые ТГА демонстрируют две области потери веса. В соответствии с работами [219, 220], есть два типа кислорода, обозначенные как  $\alpha$  и  $\beta$ , которые десорбируются из образцов на основе оксида церия при проведении температурно-программируемой десорбции (ТПД). Первое выделение кислорода происходит в диапазоне температур ~ 100-500 °C и связано с десорбцией поверхностного кислорода. Согласно результатам ТПВ-H<sub>2</sub> (см. таблицу 3.3, диапазон температур 0-350 °C), Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) катализатор демонстрирует наиболее выраженную потерю веса (0,3 отн.%). Вероятно, это связано с десорбцией активного кислорода (O<sup>-</sup>), хемосорбирующегося на Ag-частицах, диспергированных по поверхности катализатора. Кроме того, Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) катализатор демонстрирует самое высокое соотношение Ag/Ce по результатам РФЭС (таблица 3.2). При температуре выше 500 °C обычно происходит десорбция так называемого « $\beta$ -кислорода», связанного с «поверхностными или объемными» центрами, причем



Рисунок 3.10 – ТГА кривые для Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов

развертывание таких пиков и температура сильно зависят от природы восстанавливаемых материалов [221]. Было показано, что при температуре выше 500 °C Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) катализатор теряет наибольшее количество кислорода (потеря массы 0,48 отн.%), который, вероятно, десорбируется с поверхности межфазной границы Ag-CeO<sub>2</sub>, что подтверждается результатами TПB-H<sub>2</sub> (см. Таблица 3.3, диапазон температур 350-750 °C). В случае Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) более низкое содержание поверхностного серебра, обнаруженное методом РФЭС, подтверждает более низкое поверхностное содержание « $\alpha$ 

кислорода» (0,15 отн.%) (4 и 5 этапы проведения ТГА эксперимента, см. раздел 2.2.7). Кроме того, оба катализатора демонстрируют более высокое содержание объемных кислородных вакансий по сравнению с Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) катализатором (см. данные KP-спектроскопии, раздел 3.1.4), и, следовательно, меньшее количество объемного кислорода может быть десорбировано в результате ТГА (0,13 отн.%).

3.2 Исследование каталитических свойств Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов

### 3.2.1 Окисление этанола

Каталитические свойства синтезированных образцов на основе CeO<sub>2</sub> исследованы в реакции окисления этанола. На рисунке 3.11 представлены температурные зависимости конверсии этанола и селективности по ацетальдегиду и CO<sub>x</sub> для исследуемых образцов. Образования этилена, уксусной кислоты, диэтилового эфира и других возможных продуктов не наблюдалось. CeO<sub>2</sub> проявляет активность (10 % конверсия этанола) в окислении спирта, начиная от температуры ~ 150 °C, а полная конверсия этанола на этом образце достигается при температуре ~ 235 °C. При этом высокая селективность по ацетальдегиду (более 90 %) сохраняется до температуры 200 °C.

Для образца, полученного методом пропитки (Ag/CeO<sub>2</sub> (imp)), наблюдается 10 %-ная конверсия этанола при температуре 110 °C и 100 %-ная конверсия при 170 °C. При этом селективность по ацетальдегиду сохраняется на уровне 100 % вплоть до температуры 130 °C. При температуре выше 130 °C вместе с селективным окислением этанола начинается глубокое с образованием, преимущественно, CO<sub>2</sub>.

Для образца, полученного методом соосаждения (Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP)), характерна более высокая активность в окислении этанола: 15%—ная конверсия этанола достигается при 85 °C при 100 %-ной селективности по ацетальдегиду. При температуре> 130 °C селективность по ацетальдегиду существенно уменьшается из-за протекания реакции глубокого окисления этанола до CO<sub>x</sub>. Полная конверсия этанола достигается при температуре ~ 190 °C.

Более высокая активность образца, полученного методом соосаждения, в окислении этанола при относительно низких температурах может быть связана с большей скоростью восстановления активных центров, наблюдаемое в ТПВ-H<sub>2</sub> в диапазоне температур 90–150 °C (восстановление окисленных состояний серебра).



Рисунок 3.11 – Каталитические свойства Ag/CeO<sub>2</sub> образцов в окислении этанола (этанол/O<sub>2</sub>/He = 2/18/80, 60 мл/мин): конверсия этанола (а), селективность по ацетальдегиду и CO<sub>x</sub> (б)

Падение селективности по ацетальдегиду при температуре выше 130 °C связано с участием в реакции активного кислорода оксида церия, задействованного на межфазной границе Ag-CeO<sub>2</sub>. Это хорошо согласуется с наличием среднетемпературного пика в TПВ профиле в области 100–300 °C, отнесенного к совместному восстановлению серебра и оксида церия. Также падение селективности по ацетальдегиду может быть связано с увеличением энергии связи адсорбированных алкокси-групп, являющихся промежуточными соединениями при окислении спирта, на частично восстановленных центрах поверхности катализатора, что приводит к увеличению вероятности разрыва С–С связи с последующим окислением образующихся С<sub>1</sub>-фрагментов до CO<sub>2</sub> [222]. Следовательно, центры поверхности катализатора, активирующиеся при температуре >130°C, преимущественно являются центрами глубокого окисления.

Таким образом, взаимодействие серебра и диоксида церия на межфазной границе Ag-CeO<sub>2</sub> влияет на каталитические свойства в низкотемпературном окислении органических веществ, в частности этанола. В области температур 85–130 °C наблюдается селективное превращение этанола в ацетальдегид, при этом активность катализатора Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP), для которого наблюдается наиболее сильное взаимодействие металл-носитель, оказывается наибольшей. На основании этого можно сделать заключение, что именно сильное взаимодействие металлноситель, приводящее также к электронному переносу между наночастицами серебра и оксидом церия, приводит к более эффективной активации молекулы спирта. На межфазной границе Ag–CeO<sub>2</sub> возможно образование пары: Льюисовский кислотный центр Ag<sup> $\delta+</sup>$ </sup> и основные центры поверхности оксида церия, которые обеспечивают за счёт кооперации более эффективное дегидрирование молекулы адсорбированного спирта до альдегида путем активации  $\beta$ -C–H связи на Ag<sup> $\delta+</sup>$ </sup> центрах и O–H связи основных центрах CeO<sub>2</sub> [223, 224]. Подобная кооперация центров серебра и кислотно-основных групп оксида алюминия описана для дегидрирования спиртов на Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах [180].

В области температур> 130 °C процесс глубокого окисления этанола до CO<sub>2</sub> становится преобладающим, что может быть объяснено тем, что при этой температуре, согласно данным TIIB, через межфазную границу Ag-CeO<sub>2</sub> активируется поверхностный кислород оксида церия. За счёт высокой подвижности поверхностного кислорода оксида церия происходит его спилловер на межфазную границу Ag-CeO<sub>2</sub>, на которой протекает процесс глубокого окисления спирта [225]. При температуре выше 130 °C также увеличивается скорость реокисления поверхности частиц серебра и оксида церия, что объясняет резкий рост активности в области температури 130–170 °C [83]. Катализатор Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) проявляет более высокую активность в этой температурной области. С одной стороны, это может объясняться тем, что в этом катализаторе, согласно данным ПЭМ ВР серебро стабилизировано, преимущественно, в виде кластеров, которые подвергаются более лёгкому реокислению за счёт малого размера. С другой стороны, более слабое взаимодействие серебра с поверхностью оксида церия в этом катализаторе приводит к их более лёгкому реокислению и, соответственно, более высокой активности в реакции глубокого окисления, как это было показано для Ag/SiO<sub>2</sub> катализатора в низкотемпературном окислении CO [26].

# 3.2.2 Низкотемпературное окисление СО

Каталитические свойства полученных образцов исследованы в реакции окисления CO. На рисунке 3.12 приведены температурные зависимости конверсии CO (а), скорости окисления CO (б), скорость окисления CO после второго каталитического цикла в координатах Аррениуса (в) для CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов. Кристаллический CeO<sub>2</sub> активен в реакции окисления CO при температурах> 150 °C при достижении полной конверсия CO при ~ 400 °C. Добавление Ag значительно улучшает каталитические свойства материалов. Для всех Ag-содержащих катализаторов конверсия CO начинается при комнатной температуре, 50%-ная конверсия при 100 °C, а полная конверсия CO достигается при температуре ~ 170 °C.

Для сравнения каталитической активности, были рассчитаны скорости реакций в течение первого и второго циклов окисления СО (в пересчете на молекулу СО, конвертированной при 50 °C на м<sup>2</sup> за сек.) и приведены в таблице 5 вместе с рассчитанными энергиями активации. Полученные кинетические данные были сравнены с литературными (см. таблицу 3.4).

После второго каталитического цикла для CeO<sub>2</sub> и всех Ag-содержащих катализаторов наблюдается увеличение скорости окисления CO и уменьшение значений E<sub>a</sub> происходят (см. Таблицу 3.4 и рис. 3.12 б и в). Среди Ag-содержащих катализаторов наибольшую активность

проявляют Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) по сравнению с Ag/CeO<sub>2</sub> (imp). Энергии активации, рассчитанные во время второго цикла реакции при изменении конверсии CO (X) в диапазоне с 4 (4,5) % до 20%, составляют 29,3 кДж/моль, 30,5 кДж/моль и 42,6 кДж/моль для Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP), Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) и Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) соответственно (рисунок 3.12 в). Кроме того, Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) катализатор имеет значения скорости реакции и E<sub>a</sub> (42,6 vs. 46,5 кДж/моль во втором цикле), близкие к значениям CeO<sub>2</sub>. Скорость реакции окисления CO для Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) сопоставима со скоростью для Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) (W=1,3×10<sup>-8</sup> моль/м<sup>2</sup>×с).



Рисунок 3.12 – Температурные зависимости конверсии CO (а), скорости окисления CO (б), скорость окисления CO в координатах Аррениуса (в) для CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов

Высокая активность катализаторов Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) в окислении CO может быть объяснена более сильным межфазным взаимодействием в этих катализаторах по сравнению с Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) катализатором. В результате сильного взаимодействия металл-носитель происходит как перераспределение заряда между частицами Ag и CeO<sub>2</sub>, так и увеличение количества кислородных вакансий в структуре оксида церия, что приводит к высокой реакционной способности Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов по отношению к CO и молекулярному кислороду. Кроме того, наличие интерфейса Ag/CeO<sub>2</sub> даёт возможность реализации кооперативного действия активных центров Ag и CeO<sub>2</sub>, что также приводит к увеличению каталитической активности в реакции низкотемпературного окисления CO.

Катализатор	E <sub>a</sub> ,	Условия	T <sub>50%</sub> ,	W при	Лит-ра
	кДж/моль	реакции	°C	50°C,	
				моль/м <sup>2</sup> ×с	
			200	4.2.10-10	
CeO <sub>2</sub>	54,6 (1 цикл)	$0,5 \% CO, 4,4 \% O_2$	290	$4,2 \times 10^{-9}$	данная
	46,5 (2 цикл)	300 мл/мин, 0,45 г	265	1,3×10-5	работа
$Ag/CeO_2(imp)$	45,9 (1 цикл)	$0,5 \% CO, 4,4 \% O_2$	99	1,5×10 <sup>-9</sup>	данная
	42,6 (2 цикл)	300 мл/мин, 0,45 г	97	6,7×10 <sup>-9</sup>	работа
Ag-CeO <sub>2</sub>	44,8 (1 цикл)	0,5 % CO, 4,4 % O <sub>2</sub>	106	5,6×10 <sup>-9</sup>	данная
(co-DP)	29,3 (2 цикл)	300 мл/мин, 0,45 г	101	1,7×10 <sup>-8</sup>	работа
Ag/CeO <sub>2</sub>	28,9 (1 цикл)	0,5 % CO, 4,4 % O <sub>2</sub>	103	1,2×10 <sup>-8</sup>	данная
(red-imp)	30,5 (2 цикл)	300 мл/мин, 0,45 г	98	1,3×10 <sup>-8</sup>	работа
Ag/CeO <sub>2</sub> -600	32,8 (1 цикл)	0,2% CO, 1,0 % O <sub>2</sub>	150	-	[201]
(4,65 масс. %	46,3 (2 цикл)	240 000 ч <sup>-1</sup> ,	210	-	
Ag)		1000 мл/мин, 0,2 г			
Ag/CeO <sub>2</sub>	75,7 (1 цикл)	0,2% CO, 1,0 % O <sub>2</sub>	~230	_	[201]
(4,65 масс. %	44,9 (2 цикл)	240 000 ч <sup>- 1</sup>	140	-	
Ag)		1000 мл/мин, 0,2 г			
CeO <sub>2</sub> -Ag	-	1 % CO, 10 % O <sub>2</sub> ,	132	-	[91]
(10 масс. %	-	60 000 мл/(г·ч),	-	-	
Ag)		100 мл/мин, 0,1 г			
Ag/CeO <sub>2</sub>	-	1% CO, 1,0 % O <sub>2</sub>	~160	-	[197]
(5 масс.% Ag)	-	36000мл/(г·ч), 0,1 г	-	-	
Ag/CeO <sub>2</sub>	-	1000 ppm CO	~220	-	[90]
(6 масс.% Ад)	-	в воздухе,	-	-	
		60000мл/(г·ч),			
		50 мл/мин, 0,05 г			
Ag–CeO <sub>2</sub>	-	1% СО в воздухе,	~85	3,2×10 <sup>-8</sup>	[11]
(Ag/Ce = 1, 14)	-	12000мл/(г·ч),	~90	4,1×10 <sup>-8</sup>	
моль)		20 мл/мин, 0,1 г			
Ag/CeO <sub>2</sub> -HP	-	1 % CO, 20 % O <sub>2</sub>	44	8,6×10 <sup>-9</sup>	[59]
(8 масс.% Ад)	-	13 000 ч <sup>-1</sup>			
		30 мл/мин, 0,2 г			

Таблица 3.4- Каталитические свойства Ag/CeO2 образцов в реакции окисления CO

В работе [201] исследовали окисление CO на катализаторе Ag/CeO<sub>2</sub>, полученном методом импульсной лазерной абляцией и обнаружили относительно низкие значения энергий активации. Кроме того, во время второго цикла для данного катализатора, активность существенно изменяется в зависимости от температуры прокаливания, которая сильно влияет на взаимодействие метал-носитель: активность свежеприготовленного Ag/CeO<sub>2</sub> катализатора (Ag/CeO<sub>2</sub>-600)

резко снижается, что объясняется перераспределением серебра на поверхности оксида церия и, следовательно, слабым взаимодействием металл-носитель.

Механизм реакции нанесенных катализаторов на основе  $CeO_2$  близок к механизму окисления CO на кристаллическом оксиде церия и практически не зависит от нанесенного серебра. Как показано в работе [226], в основном, в окислении CO участвует кислород решетки  $CeO_2$  и частично восстановленного  $CeO_x$ 

$$\begin{array}{l} \mathrm{CO}+* \rightarrow \mathrm{CO}_{ads} \\ \mathrm{CO}_{ads} + \mathrm{O}^{2-}_{surf} \rightarrow \Box^{2-} + \mathrm{CO}_2, \end{array}$$

где О<sup>2-</sup><sub>surf</sub> представляет собой решетчатый кислород.

В присутствии молекул CO, восстановление CeO<sub>2</sub> происходит на центрах адсорбции (\*), которые представляют собой ион кислорода на поверхности наночастиц. После реакции продукт, содержащий молекулу CO<sub>2</sub> десорбируется с поверхности, оставляя заряженную кислородную вакансию  $\Box^{2^-}$ .

Реокисление образовавшихся вакансий может происходить как при ИХ взаимодействии с газофазным кислородом, так и за счет диффузии атомов из объема к поверхности. Кроме того, скорость диффузионного процесса зависит от температуры и наличия объемных кислородных вакансий [227]. Чем больше вакансий накапливается в объеме, тем меньше диффузионный вклад О в процесс реокисления при температуре <200 <sup>o</sup>C. В нашем случае, такой механизм реокисления будет преобладать для Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) катализатора, ввиду минимального содержания объемных вакансий, которое, в свою очередь, связано с отсутствием сильного взаимодействия между наночастицами Ag и CeO<sub>2</sub>. Для образцов Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) и Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) полученные значения кажущейся E<sub>a</sub> близки друг к другу (~ 30 и ~ 29 кДж/моль, соответственно). Такое уменьшение значений кажущейся Еа связано с частичным переносом электронной плотности при образовании эпитаксиально связанных Ag кластеров на поверхности CeO<sub>2</sub> (результаты ПЭМ ВР). Образование общей фазы Ag-CeO<sub>2</sub> изменяет механизм окисления CO. Основные изменения, вероятно, связаны с активацией газофазного кислорода, образующего поверхностноадсорбционные центры, способные участвовать в окислении СО. Наличие поверхностных дефектов в Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP) катализаторе (результаты КР-спектроскопии) способствует образованию большого количества O<sub>ads</sub> по сравнению с образцом Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp).

# 3.2.3 Окисление сажи

Для изучения каталитической активности Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов при окислении сажи использовался синхронный термический анализ (СТА-ТГА). Окисление сажи проводилось в атмосфере воздуха в температурном диапазоне 230-640 °C. На рисунке 3.13 показаны кривые ТГ и ДСК, полученные в результате моделирования окисления дизельной сажи с использованием Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов. Некаталитическое окисление сажи наблюдается в температурном диапазоне 550-700 °C. Присутствие кристаллического CeO<sub>2</sub> сдвигает температуру реакции до 400-650 °C. Окисление сажи на Ag-содержащих катализаторах наблюдалась в интервале температур 230-640 °C, с  $T_{max}$  при 390 °C для Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) и с  $T_{max}$  при 415 °C для Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP). На Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) катализаторе окисление сажи происходит в диапазоне температур 300-680 °C с  $T_{max} = 460$  °C (рисунок 3.13).



Рисунок 3.13 – ТГ и ДСК кривые сжигания сажи с использованием CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов

Механизм окисления сажи в настоящее время широко обсуждается в литературе. Адсорбированные активные формы кислорода играют ключевую роль во всех окислительных процессах, которые происходят на поверхности катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub>. Реокисление поверхности с участием адсорбированных форм кислорода происходит по следующей последовательной схеме [210]:

$$O_{2 \text{ ads}} \longrightarrow O_{2 \text{ ads}} \longrightarrow 20^{-}_{\text{ads}} \longrightarrow 20^{2-}_{\text{lattice}}$$

Согласно этой схеме, поверхностные пероксидные формы кислорода являются более термически стабильными, чем супероксидные, а также способны образовывать снова решеточный кислород.

Вопрос о роли кислородных вакансий и адсорбированного кислорода в реакции окислении сажи, а также реализации механизма Марса-ван Кревелена, является открытым. Различные виды кислорода ( $O_n^{x-}$ ) в структуре CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов, которые активны в окислении сажи, обсуждаются в литературе:

- супероксидные адсорбированные частицы O<sub>2</sub><sup>-</sup>, которые образуются в результате переноса электронов от металлических наночастиц Ag [228] или/и в результате взаимодействия поверхностных кислородных вакансий (V<sub>O-s</sub>) CeO<sub>2</sub> с газофазным кислородом [229],

- адсорбированные формы кислорода (O<sub>ads</sub>) на межфазных границах Ag-CeO<sub>2</sub>,

- поверхностный кислород кристаллической решетки (O<sup>2-</sup>) CeO<sub>2</sub> [65].

Активность Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов в окислении сажи обычно связывают с особенностями оксида церия, в то время как роль серебра в активации кислорода неясна [66]. В работе [228] изучалось электронное состояние серебра в катализаторах Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag/ZnO и его влияние на окисление сажевых частиц дизельного топлива. Было установлено, что катализатор 3% Ag/SiO<sub>2</sub> характеризовался самой высокой активностью в процессе окисления за счет большого количества металлического Ag<sup>0</sup> (с размером 2-5 нм) на поверхности, которая была способна образовывать большие количества O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Таким образом, и CeO<sub>2</sub>, и Ag наночастицы способны участвовать в образовании O<sub>2</sub><sup>-</sup> супероксидных форм на поверхности Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов. Следует отметить, что на Ag/CeO<sub>2</sub> должно сосуществовать несколько Ag-содержащих активных центров, чтобы обеспечить тесный контакт с носителем.

В работе [229] изучалось влияние поверхностных ( $V_{O-s}$ ) и объемных ( $V_{O-b}$ ) кислородных вакансий на активность CeO<sub>2</sub> и 5% Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов, приготовленных методом пропитки по влагоемкости, в реакции окисления сажи. Авторы пришли к выводу, что добавление Ag уменьшает количество поверхностных кислородных вакансий с одновременным увеличением объемных. Таким образом, роль серебра была связана с перераспределением поверхностных и объемных кислородных вакансий. В [97] выявили, что увеличение каталитической активности CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub> связана с увеличением количества вакансий.

В настоящей работе активность катализаторов в реакции окисления сажи увеличивается в следующем ряду: CeO<sub>2</sub> <Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) <Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) <Ag/CeO<sub>2</sub> (redimp) (рисунок 3.13). Количество кислородных вакансий также увеличивается в этом ряду катализаторов (результаты КР-спектроскопии, рисунок 3.8). Таким образом, усиление межфазного взаимодействия Ag-CeO<sub>2</sub> приводит к повышению каталитической активности в реакции окисления сажи.

#### 3.3 Выводы по главе 3

Результаты, полученные при исследовании Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов, приготовленных различными способами, свидетельствуют о наличии межфазного взаимодействия между Ад и CeO<sub>2</sub>. Наиболее сильное взаимодействие между компонентами Ag-CeO<sub>2</sub> в серии Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов наблюдается для образцов, полученных совместным осаждением компонентов (Ag/CeO<sub>2</sub> (co-DP)) и пропиткой предварительно восстановленного CeO<sub>2</sub> водным раствором нитрата серебра (Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp)). Сильное взаимодействие металлноситель, в основном, является результатом окислительно-восстановительной реакции между катионами Ce (III) и Ag<sup>+</sup>, которая происходит на стадии приготовления катализатора. Согласно данным низкотемпературной адсорбции/десорбции N<sub>2</sub>, эти катализаторы характеризуются значительным уменьшением объема пор и S<sub>va</sub> по сравнению с CeO<sub>2</sub> и  $Ag/CeO_2$  (imp), что вызвано взаимодействием предшественников серебра и оксида церия во время синтеза, сопровождающееся реконструкцией первичных частиц диоксида церия и их дальнейшим ростом (увеличение размера частиц CeO<sub>2</sub> в соответствии с результатами РФА). Эпитаксиальный рост наночастиц серебра на поверхности оксида церия, обнаруженный методом ПЭМ ВР, наблюдается для катализаторов Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) и является следствием сильного взаимодействия металл-носитель. Следовательно, особенности строения поверхности катализаторов должны влиять на каталитические свойства. РФА подтверждает сильное взаимодействие Ag - CeO<sub>2</sub> для катализаторов Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag CeO<sub>2</sub> (red-imp) (смещение основного рефлекса CeO<sub>2</sub> (111) в область малых углов от 28,59 ° до 28,48 ° 20). Увеличение параметра ячейки оксида церия (d<sub>111</sub>) в Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) катализаторе, рассчитанное на основе данных РФА, свидетельствует об увеличении числа кислородных вакансий в структуре CeO<sub>2</sub>. Подводя итог, можно сказать, что все эти результаты свидетельствуют о включении серебра в структуру церия с образованием границы раздела Ag-CeO<sub>2</sub> с усиленным межфазным взаимодействием. Данные РФЭС показывают солеподобное (salt-like) состояние серебра в катализаторе Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP), что также подтверждает внедрение катионов  $Ag^+$  в структуру  $CeO_2$ .

Введение Ag в CeO<sub>2</sub> значительно повышает способность к восстановлению поверхностного кислорода CeO<sub>2</sub>, что показано TПВ-H<sub>2</sub>. Наличие пероксидных форм активного кислорода O<sup>-</sup> отличает Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторы от других нанесенных серебряных катализаторов. Максимальное количество поверхностных и объемных кислородных вакансий было обнаружено методом спектроскопии комбинационного рассеяния для катализаторов Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) соответственно.
Таким образом, сильное межфазное взаимодействие  $Ag-CeO_2$  приводит к образованию повышенного количества кислородных вакансий в  $Ag/CeO_2$ , катализаторах, что обеспечивает увеличение активности в реакции глубокого окисления CO и в сажи. Более сильное взаимодействие на межфазной границе  $Ag-CeO_2$  в образце, полученном методом соосаждения, повышает активность системы в реакции низкотемпературного селективного превращения этанола в ацетальдегид. Относительно слабое взаимодействие между кластерами серебра и оксидом церия в катализаторе  $Ag/CeO_2$ , полученном методом пропитки, напротив, понижает его активность в реакции дегидрирования этанола в ацетальдегид и повышает активность в реакции глубокого окисления спирта до CO<sub>2</sub>.

## ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ СИЛЬНОГО/СЛАБОГО МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ СЕРЕБРОМ И ОКСИДОМ ЦЕРИЯ В СЕРИИ НАНЕСЕННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ

Первая часть главы посвящена изучению влияния добавки СеО2 на физико-химические и каталитические свойства системы Ag/SiO<sub>2</sub> в реакции дегидрирования (в анаэробных и аэробных условиях) этанола в ацетальдегид. При исследовании активности Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов, модифицированных оксидом церия, в реакции дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола, установлено, что введение CeO<sub>2</sub> приводит к росту каталитической активности, и наличие межфазной границы Ag-CeO<sub>2</sub> играет ключевую роль в этом увеличении активности. Таким образом, изменение силы взаимодействия Ag-CeO<sub>2</sub> может быть эффективным методом контроля свойств серебросодержащих катализаторов при селективном окислении этанола. В связи с этим, вторая часть четвертой главы посвящена созданию Ад-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов с управляемым межфазным взаимодействием Ag-CeO<sub>2</sub>. Чтобы регулировать такое взаимодействие, порядок введения предшественников серебра и церия варьировался. Системное исследование физико-химических свойств полученных модельных систем (с помощью методов низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>, РФлА, ТГА, ТПВ-H<sub>2</sub>, ПЭМ ВР, РФЭС, КР-спектроскопия) было проведено для того, чтобы получить представление о структурных особенностях, содержании кислородных вакансий и типах форм кислорода, степени химического окисления серебра, взаимодействии Ag-CeO<sub>2</sub> и общем влиянии на каталитическую активность при окислительном дегидрировании этанола.

Полученные результаты опубликованы в статьях [25, 95], а также представлены на международных и всероссийских конференциях.

# 4.1 Изучение влияния добавки CeO<sub>2</sub> на каталитические свойства системы Ag/SiO<sub>2</sub> в реакции дегидрирования этанола в ацетальдегид

4.1.1 Исследование физико-химических свойств Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов

# 4.1.1.1 Текстурные и структурные свойства SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> материалов

Для синтеза модельных образцов использовался силикагель, полученный методом зольгель, прокаленный при температуре 500°С в течение 5 часов для полного удаления органических примесей и закрепления структуры силикагеля. На рисунке 4.1a представлены изотермы адсорбции-десорбции азота для силикагеля, синтезированного методом золь-гель до и после гидротермальной обработки. Для изотермы образца исходного SiO<sub>2</sub> характерно резкое увеличение величины адсорбции в области низких относительных давлений  $p/p^{\circ} < 0,05$ , что указывает на микропористую структуру образца. Наличие слабовыраженной петли гистерезиса в области относительных давлений  $p/p^{\circ}$  от 0,45 до 0,55 указывает на незначительный вклад в пористую структуру мелких мезопор. В то время как наличие петли гистерезиса на изотерме силикагеля, подверженного гидротермальной обработке в водном растворе аммиака, в области относительных давлений 0,8-0,9, указывает на наличие крупных мезопор в его структуре.

Из распределений пор по размерам (рисунок 4.1б) видно, что для исходного силикагеля характерно наличие пор размером менее 5 нм, что хорошо согласуется с особенностями формы изотермы адсорбции-десорбции азота. При этом величина удельной поверхности для этого силикагеля составляет 684 м<sup>2</sup>/г при объёме пор 0,20 см<sup>3</sup>/г. Низкий объём пор при большой величине удельной поверхности связан с микропористой структурой образца. SiO<sub>2</sub>, подверженный гидротермальной обработке, характеризуется размером пор 5-25 нм, удельной поверхностью 154 м<sup>2</sup>/г и объёмом пор 0,64 см<sup>3</sup>/г. Таким образом, проведение гидротермальной обработки силикагеля, обеспечивает изменение пористой структуры из микропористой в мезопористую. В отличие от исходного силикагеля, для силикагеля, подвергнутого гидротермальной обработке, наблюдается отсутствие микропор и мелких мезопор размером менее 5 нм. Также важно отметить, что после проведения гидротермальной обработки объём пор увеличивается более чем в 3 раза (для исходного силикагеля объём пор составляет 0,20 см<sup>3</sup>/г, а после гидротермальной обработки происходит его увеличение до 0,64 см<sup>3</sup>/г).



Рисунок 4.1 – Изотерма адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам, удельная поверхность и объем пор (б) для силикагеля до (SiO<sub>2</sub>, 500 °C) и после гидротермальной обработки (SiO<sub>2</sub>, 500 °C, NH<sub>3</sub>)

Использование силикагеля с развитой пористой структурой в качестве носителя должно обеспечивать стабилизацию активного компонента и модификаторов в высокодисперсном (наноразмерном) состоянии. Использование силикагеля с широкими порами (5-25 нм) позволяет снизить влияние пористой структуры носителя на размер нанесённых компонентов, т.е. размер нанесённых частиц не будет ограничен шириной пор, как в случае использования упорядоченных мезопористых силикагелей типа МСМ или SBA. Также развитая пористая структура позволит снизить вероятность капсулирования активного компонента в условиях каталитического процесса, а также обеспечивать эффективный транспорт реагентов и продуктов реакции.

На рисунке 4.2 представлены распределения пор по размерам, а также величины удельной поверхности и объёма пор для силикагеля, используемого в качестве носителя, и образцов на его основе: Ag/SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> представлены в таблице 4.1. При нанесении серебра на поверхность силикагеля существенных изменений в пористой структуре не наблюдается, об этом свидетельствует остающаяся неизменной область распределения пор по размерам (5-25 нм) и значение удельной поверхности 155 м<sup>2</sup>/г. Это может быть связано с равномерным распределением серебра по поверхности носителя.



Рисунок 4.2 – Распределение пор по размерам, удельная поверхность и объём пор SiO<sub>2</sub> и каталитических систем на его основе

Для силикагеля, модифицированного оксидом церия, наблюдается незначительное увеличение величины удельной поверхности, а распределении пор по размерам увеличивается вклад мелких мезопор (размером менее 10 нм). Это может указывать на образование частиц оксида церия в пористой структуре исходного силикагеля. Для катализатора Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> наблюдается дальнейшее незначительное уменьшение величины удельной поверхности и

объёма пор. В целом, незначительное изменение пористой структуры силикагеля при введении серебра и оксида церия может указывать на их распределение в высокодисперсном состоянии.

Метод РФА использовался для оценки состояния серебра и церия и определения размера кристаллитов по расчетной величине ОКР. На рисунке 4.3 представлены дифрактограммы для серебросодержащих систем. В области 20 менее 35° наблюдается широкое гало, связанное с аморфной структурой силикагеля. Для системы Ag/SiO<sub>2</sub> характерно появление рефлекса при 20 = 38,1, что соответствует фазе металлического серебра. Отсутствие ярко выраженного рефлекса серебра свидетельствует о его слабоокристаллизованном состоянии (размер кристаллитов менее 3-4 нм). Для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> также характерно наличие рефлекса серебра в области 20=38,1° и появление дифракционных пиков при 20=28,4°; 32,4°; 47,3°; 56,4°, соответствующих фазе CeO<sub>2</sub>. Все дифракционные пики смещены в область меньших углов 20, что может быть связано с присутствием в решетке CeO<sub>2</sub> ионов Ce<sup>3+</sup>, образовавшихся при восстановлении системы. Расчет ОКР дает значение размера частиц оксида церия (IV) 3,14 нм.



Рисунок 4.3 – Дифрактограммы катализаторов Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> после восстановительной обработки при 200 °C

Таблица 4.1 – Текстурные и структурные свойства Ag/SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>катализаторов

				CeO <sub>2</sub>			Ag		
Ofpapar	S <sub>уд</sub> ,	V <sub>πop</sub> ,	ω,	Размер частиц, нм		ω,	Размер частиц,		
Образец	м <sup>2</sup> /г	$c M^{3/\Gamma}$	мас.%			мас.%	НМ		
			(ICP)	РФА	ПЭМ	(ICP)	РФА	ПЭМ	
SiO <sub>2</sub>	154	0,64	-				-	-	
Ag/SiO <sub>2</sub>	155	0.62	-		-	4,9	<3	2,8	
CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	164	0,58	5,0	3,0	2,3	-		-	
Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	140	0,52	4,9	3,1	-	4,8	<3	-	

Таким образом, согласно данным РФА, серебро и оксид церия находятся на поверхности силикагеля в виде частиц размером 5-8 нм, что согласуется с данными по измерению пористой структуры силикагеля при введении на его поверхность серебра и оксида церия (таблица 4.1).

# 4.1.1.2 Исследование структурных и морфологических особенностей катализаторов методом ПЭМ ВР

На рисунке 4.4 представлены ПЭМ-изображения, полученные в режиме высокого разрешения для систем Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Для системы Ag/SiO<sub>2</sub> (рисунок 4.4 a, б) наблюдается равномерное распределение частиц серебра по поверхности силикагеля с узким распределением частиц по размерам в области 0,5-7 нм. Средний размер частиц серебра составляет 2,8 нм. Агломераты CeO<sub>2</sub> и отдельные наночастицы CeO<sub>2</sub> обнаружены для образца CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (рисунок 4.4 б). Агломераты состоят из хорошо окристаллизованных CeO<sub>2</sub> HЧ с размерами 2–3 нм, что согласуется с результатами РФА (см. таблицу 4.1).



Рисунок 4.4 – ПЭМ и ПЭМВР изображения, полученные для систем Ag/SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Регулярное распределение НЧ наблюдается для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализатора (рисунок 4.4 в), при этом однозначно отнести частицы к фазе серебра и CeO<sub>2</sub> затруднительно из-за близкой контрастности по отношению к силикагелю. Ag и CeO<sub>2</sub> НЧ были обнаружены с использованием

изображения высокого разрешения ПЭМ (рисунок 4.4 г). На ПЭМ изображении высокого разрешения (рис. 4.4 г) видно, что на поверхности присутствуют хорошо окристаллизованные частицы и дефектные частицы CeO<sub>2</sub> с межплоскостным расстоянием  $d_{111} = 0,31-0,32$  нм,  $d_{200} = 0,28$  нм и частицы серебра ( $d_{111} = 0,24$  нм). Частицы серебра с дефектной структурой (межплоскостное расстояние  $d_{111} = 0,23-0,24$  нм и  $d_{200} = 0,21$  нм) расположены на поверхности силикагеля. Распределение частиц Ag по размерам не может быть построено из-за одинаковой контрастности с частицами CeO<sub>2</sub>. Однако на основании результатов ПЭМ можно сделать вывод о близких размерах частиц серебра в Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторах. Следует отметить, что в Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторе частицы серебра находятся в тесном контакте с CeO<sub>2</sub> HЧ, как это видно в верхней части изображения на рисунке 4.4 г. Граница раздела фаз Ag-CeO<sub>2</sub> является неупорядоченной, что может быть связано с высокой концентрацией дефектов в кристаллической решетке CeO<sub>2</sub> (например, таких как частицы Ce (III)).

# 4.1.1.3 Исследование реакционной способности активной поверхности катализаторов к восстановлению методом ТПВ-Н<sub>2</sub>

На рисунке 4.5 представлены TПВ-H<sub>2</sub> профили для систем, полученных после окислительной предобработки в режиме TПО до 500 °C и выдержкой при данной температуре 10 мин. TПВ исследование образцов проводилось в диапазоне температур от -30 до 500 °C. Для SiO<sub>2</sub> носителя не наблюдалось поглощения водорода (профиль не показан). Для CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> образца наблюдались два пика поглощения водорода при температурах выше 350°C. TПВ пик в диапазоне температур от 350 до 650 °C связан с восстановлением поверхностного кислорода CeO<sub>2</sub>, в то время как пик с максимумом при 840 °C связан с восстановлением объемного CeO<sub>2</sub> до Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [230, 231]. TПВ профиль системы Ag/SiO<sub>2</sub> характеризуется тремя пиками поглощения H<sub>2</sub> при 50, 100 и 130 °C. Данные пики связаны с восстановлением окисленных центров на поверхности серебряных частиц и восстановлением серебра из кластеров оксида серебра [216, 232]. Количество поглощенного H<sub>2</sub> для Ag/SiO<sub>2</sub> катализатора составляет 0,11 ммоль/г, что соответствует отношению Ag <sup>+</sup>/(Ag <sup>+</sup>+ Ag<sup>0</sup>) ~0,5.

Для каталитической системы Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> наблюдается схожая картина поглощения водорода. В области температур ниже 250 °C, для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализатора, наблюдается увеличение интенсивности TПВ пиков (0,15 ммоль/г) по сравнению с интенсивностью пиков, полученных от Ag/SiO<sub>2</sub> катализатора. Это указывает на увеличение количества Ag<sup>+</sup> частиц в свежеприготовленном катализаторе, вероятно, из-за высокой дисперсии серебра (не подтверждено с помощью РФА из-за низкой интенсивности Ag рефлексов). TПВ пик при 130

°С также можно объяснить восстановлением кислорода на поверхности границы раздела фаз Ag<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub> [20].



Рисунок  $4.5 - T\Pi B - H_2$  профили для систем Ag/SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Низкая интенсивность пика при 350–650 °C свидетельствует о снижении количества поверхностного кислорода в CeO<sub>2</sub> или частичном восстановлении поверхностного кислорода при 130 °C. ТПВ пик при 840 °C для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> аналогичен пику, полученному для CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> образца, что указывалось на неучастие массивного оксида церия в низкотемпературном восстановлении.

В работе [11] было показано восстановление поверхностного  $O_2^-$  оксида церия, взаимодействующего с серебром, при температуре ~103 °C, что указывало на то, что серебро способствует более легкому восстановлению поверхностного кислорода CeO<sub>2</sub>. Таким образом, в соответствии с результатами TПВ-H<sub>2</sub> было показано, что Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализатор обладает более высокой кислородной емкостью (восстановление кислорода при T <250 °C) по сравнению с катализатором Ag/SiO<sub>2</sub>. Это может привести к увеличению каталитической активности в процессе окисления или дегидрирования спирта при данной температуре.

## 4.1.1.4 Исследование химического состояния поверхности катализаторов методом электронной спектроскопии диффузного отражения

Метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) использовался для определения состояния серебра и оксида церия в исследуемых системах. Исследован характер поглощения образцов в видимой и УФ области в диапазоне длин волн от 250 нм до 850 нм. На рисунке 4.6 представлены спектры ЭСДО для синтезированных образцов в окисленном (после окисления в потоке воздуха при 500 °C) и восстановленном (после восстановления в режиме ТПВ до 200 °C) состояниях.

Для силикагеля, используемого в качестве носителя, не наблюдается значительного поглощения в исследуемом диапазоне длин волн. Для церий-содержащих систем (CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>–ox, Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>–red) характерно наличие поглощения с максимумом при длине волны 323 нм. Интенсивный пик поглощения в области  $\lambda$ =250-400 нм соответствует переносу заряда Ce<sup>4+</sup>  $\rightarrow$  O<sup>2-</sup> в частице CeO<sub>2</sub>, размером не превышающей 5 нм [233, 234], что хорошо согласуется с результатами ПЭМ и РФА. Для системы Ag/SiO<sub>2</sub>-ox не наблюдается значительного поглощения, что указывает на нахождение серебра в системе в окисленном состоянии. Для восстановленной системы (Ag/SiO<sub>2</sub>-red) полоса поглощения с максимумом в области 332 нм может быть связана с поглощением кластеров серебра [21].



Рисунок 4.6 – Спектры ЭСДО для носителей и катализаторов в окисленном и восстановленном состояниях

Особенностью спектров поглощения для систем, содержащих металлические наночастицы Ag, является присутствие интенсивной полосы поглощения в видимой области или в прилегающих к ней ближних ИК- и УФ-областях. Эта полоса вызвана Поверхностным Плазмонным Резонансом (ППР) в металлических наночастицах Ag. Среди всех металлов серебро имеет наибольшую интенсивность полосы ППР, так как наночастицы Ag обладают самым высоким коэффициентом экстинкции в максимуме поглощения ППР (~ 420 нм) не только среди металлов, но и среди всех других известных материалов, поглощающих в той же области спектра [235]. ППР с максимумом 420 нм в спектрах, полученных от серебросодержащих систем, наблюдается только для образца Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-ох., что указывает на присутствие металлических частиц серебра на поверхности силикагеля. Таким образом, отличием Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> от Ag/SiO<sub>2</sub> является то, что серебро в этой системе при проведении

окислительной обработки окисляется не так интенсивно, т.е. без потери металлического состояния.

Для восстановленных систем происходит смещение ПП в длинноволновую область – 485 нм и 510 нм. Смещение данного пика поглощения может быть связано с несколькими факторами. Для системы Ag/SiO<sub>2</sub>-red пик с максимумом 485 нм может соответствовать агломерации мелких частиц Ag [86] или присутствием анизотропных частиц (например, плоских). Для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-red смещение пика в область  $\lambda$ =510 нм может говорить о декорировании частиц серебра частицами CeO<sub>2</sub>. Действительно, CeO<sub>2</sub> обладает довольно высокой диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ~17), которая может приводить к смещению рефлексов наночастиц серебра, покрытых оксидом церия (IV) в длинноволновую область [60].

Таким образом, на основании данных ЭСДО можно сделать следующие заключения:

- серебро и оксид церия находятся в высокодисперсном состоянии;
- не исключено, что частицы серебра имеют плоскую форму или объедены в агломераты;
- в системе Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> частицы серебра и диоксида церия находятся во взаимодействии;

Эти данные хорошо согласуются с данными РФА и ПЭМ.

4.1.2 Исследование каталитических свойств Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов в реакциях дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола в ацетальдегид

Каталитические свойства полученных модельных систем изучались в реакциях дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола в ацетальдегид. На рисунке 4.7 а представлена температурная зависимость конверсии этанола и выхода ацетальдегида в условиях дегидрирования. SiO<sub>2</sub> не проявляет заметной активности в исследованном интервале температур, в то время как CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> активен при температурах выше 190 °C. Однако конверсия этанола на CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> образце достигает лишь 17% при 360 ° C с 12%-ным выходом ацетальдегида. Селективность по ацетальдегиду снижается с 95 до 90% в интервале температур от 190 до 310 °C (рисунок 4.7 в). Последующее снижение селективности при 360 °C до 72% связано с образованием этилена на кислых центрах поверхности силикагеля.

Активность Ag/SiO<sub>2</sub> катализатора значительно выше по сравнению с активностью образца CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Конверсия этанола наблюдается при температуре выше 150 °C и достигает 50% при ~300 °C. Селективность по ацетальдегиду в данном интервале температур составляет 95–100% (рисунок 4.7 в).



Рисунок 4.7 – Каталитические свойства образцов при дегидрировании этанола в анаэробных условиях (EtOH/He = 2/98, 60 мл/мин при скорости нагревания 2 °C/мин): конверсия этанола (закрытые символы и сплошная линия), выход ацетальдегида (открытые символы и пунктирная линия) (а) и селективности по отношению к ацетальдегиду и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (в); и в аэробных условиях (EtOH/O<sub>2</sub>/He = 2/18/80, 60 мл/мин при скорости нагревания 2 °C/мин): конверсия этанола, выход ацетальдегида (б) и селективности по отношению к ацетальдегиду и C<sub>2</sub>MuH): конверсия этанола,

Для системы Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> конверсия (~ 8%) этанола в ацетальдегид наблюдается уже при температуре 100 °C, полная конверсия спирта достигается при температуре 320 °C. Важно отметить двухпиковую картину конверсии этанола (и выхода ацетальдегида, соответственно) на Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторе. Форма двойного пика кривых превращения указывает на изменение состояния активной поверхности катализатора под действием реакционной смеси и/или с последующим участием различных активных центров в дегидрировании этанола. Снижение активности в интервале температур 140-200 °С может быть связано с восстановлением катализаторов и агломерацией активного компонента из окисленных кластеров в НЧ. Так, согласно данным ТПВ в температурной области <200 °C происходит восстановление основного окисленных состояний серебра и оксида церия.  $Ag^+$ частицы количества ΜΟΓΥΤ восстанавливаться во время каталитической реакции как этанолом, так и водородом, который образуется результате дегидрирования этанола В ацетальдегид. Отсутствие в низкотемпературной активности для катализатора Ag/SiO<sub>2</sub> может быть связано с небольшим

83

количеством кластеров серебра, что коррелирует с низкой интенсивностью ТПВ пика при 50 °C (рис. 4.7 а). Высокая активность  $Ag/CeO_2/SiO_2$  катализатора может быть результатом высокой концентрацией частиц  $Ag^+$ , что было показано также с помощью ТПВ-H<sub>2</sub>.

Каталитические свойства образцов в реакции окислительного дегидрирования (18 мол.%.  $O_2$  в потоке реагента) представлены на рисунке 4.7 б, г. Конверсия этанола значительно выше в присутствии кислорода для всех образцов по сравнению с конверсией при анаэробном дегидрировании. Так, на Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторах 100%-ная конверсия этанола достигается при 230 °C. На CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> образце конверсия этанола составляет около 10% при температуре ниже 200 °C. Выход ацетальдегида выше, чем в случае режима дегидрирования (рисунок 4.7 б), но не превышает 20 %.

Селективность по отношению к ацетальдегиду 100-220 °C составляет 95–100 % (рисунок 4.7 г). Максимальный выход ацетальдегида составляет 87 и 90% при ~220 °C для катализаторов Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> соответственно. Образование CO<sub>2</sub> вследствие глубокого окисления этанола наблюдается при температурах выше 220 °C. Высокая активность Ag-содержащих катализаторов в окислительном дегидрировании этанола может быть связана с высокой концентрацией частиц Ag из-за быстрого реокисления малых наночастиц серебра, которое протекает даже при комнатной температуре [236].

Активность Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> выше, чем у Ag/SiO<sub>2</sub>. При этом примечательным является тот факт, что в продуктах реакции как дегидрирования, так и окислительного дегидрирования этанола на Ад-содержащих катализаторах наблюдается образование преимущественно ацетальдегида и CO<sub>x</sub>. Для всех систем характерно практически полное отсутствие этилена (~1%) в продуктах реакции, образование которого происходит в основном из-за внутримолекулярной дегидратации этанола на кислых центрах поверхности катализаторов. Важно отметить, что уксусной кислоты, этилацетата, диметилового эфира также не образуется, например, как в случае катализаторов Au/TiO<sub>2</sub> [237, 178] и Au/SiO<sub>2</sub> [179]. Следовательно, при И серебросодержащих дегидрировании окислительном дегидрировании этанола на катализаторах возможно получение ацетальдегида высокой чистоты.

4.2 Исследование Ag–CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов с управляемым межфазным взаимодействием Ag–CeO<sub>2</sub> в реакции окислительного дегидрирования этанола и низкотемпературного глубокого окисления CO

4.2.1 Исследование физико-химических свойств Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов

# 4.2.1.1 Текстурные характеристики, фазовый состав CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов

Изотерма адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> и распределение пор по размерам для SiO<sub>2</sub> и катализаторов на его основе представлены на рисунке 4.8, основные текстурные характеристики (площадь удельной поверхности, объемы пор, размеры частиц) приведены в таблице 4.2. SiO<sub>2</sub> характеризуется величиной S<sub>yд</sub> 195 м<sup>2</sup>/г, объемом пор 0,84 см<sup>3</sup>/г и средним размером пор 12,3 нм. Мезопористая структура носителя была подтверждена наличием петли гистерезиса на изотерме адсорбции-десорбции азота при относительных давлениях p/p<sup>o</sup> от 0,7 до 0,95 (гистерезис типа H1 (ИЮПАК)) [238, 239] и распределением пор по размерам от 8 до 17 нм, с максимумом при ~ 12 нм (рисунок 4.8 а).



Рисунок 4.8 – Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам для SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> носителей и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов (а) и дифрактограммы,

полученные от данных систем (б)

Пропитка поверхности SiO<sub>2</sub> раствором предшественника CeO<sub>2</sub> приводит к уменьшению величины удельной поверхности и объема пор до 180 м<sup>2</sup>/г и 0,79 см<sup>3</sup>/г, соответственно, при уменьшении среднего размера пор до 11,8 нм. Для катализатора, приготовленного методом совместной пропитки Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (со-imp), введение оксида церия и серебра на поверхность SiO<sub>2</sub> также приводит к снижению значений S<sub>уд</sub> и V<sub>пор</sub>. Для

Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp) и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) катализаторов наблюдались более значительные изменения величин текстурных характеристик по сравнению с CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (см. таблицу 4.2). Наблюдаемое постепенное уменьшение значений объема и размера пор свидетельствует об однородном распределении оксида церия и серебра внутри носителя без блокировки пор.

Метод РФА использовался для определения природы образовавшихся кристаллических фаз и для расчета размера кристаллитов в соответствии с уравнением Шеррера. Рентгенограммы приготовленных катализаторов представлены на рисунке 4.8 б. Для всех образцов наблюдалось широкое гало при 20 от 15 до 35 °, связанное с аморфной структурой силикагеля, а также типичные рефлексы для флюоритной кубической структуры CeO<sub>2</sub> (ICSD # 28753) с РФА пиком (111) при 20 ~ 28,6 ° (см. таблицу 4.2).

Таблица 4.2 – Текстурные и структурные свойства SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> носителей и Аg-содержащих катализаторов на их основе

Образец	Содержание, мас. % (РФлА)		S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	Размер пор,	2 <del>0</del>	d <sub>111(CeO2)</sub> , Å	D <sub>(CeO2)</sub> , HM
	Ag	CeO <sub>2</sub>			нМ	(2002)		
SiO <sub>2</sub>	-	-	195	0,84	12,3	-	-	-
CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	-	8,6	180	0,79	11,8	28,56	3,123	8,3
Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (imp)	3,04	8,15	162	0,63	11,3	28,57	3,123	8,9
Ag-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (co-imp)	4,03	8,86	177	0,62	11,6	28,55	3,123	6,6
Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (red-imp)	4,32	8,36	157	0,57	11,0	28,48	3,132	8,7

Средний размер кристаллитов диоксида церия  $D_{(CeO2)}$  составляет ~ 7-9 нм. При сравнении рентгенограмм, полученных для CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и Ag-содержащих катализаторов, с рентгенограммой для CeO<sub>2</sub> (база данных ICSD # 28753), для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) наблюдается сдвиг основного рефлекса в сторону малых углов (от 28,56 ° до 28,48 ° 20) (см. вставку на рис.4.8 б, где отображается РФА пик 111 CeO<sub>2</sub>). Такой сдвиг, наряду с увеличением значения параметра кристаллической решетки CeO<sub>2</sub> (d<sub>111</sub>) (см. Таблицу 4.2), указывает на дефектную структуру наночастиц CeO<sub>2</sub> [240] или на включение ионов Ag<sup>+</sup> в структуру CeO<sub>2</sub> [57, 187]. При этом не наблюдалось рефлексов серебросодержащих фаз (Ag или Ag<sub>2</sub>O) для всех катализаторов, что свидетельствует о стабилизации серебра в высокодисперсном состоянии.

# 4.2.1.2 Исследование реакционной способности активной поверхности катализаторов к восстановлению методом ТПВ-Н<sub>2</sub>

Методом ТПВ-H<sub>2</sub> исследованы особенности восстановления оксидных состояний серебра и оксида церия в синтезированных Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторах в интервале температур от -20 до 900 °C. Профили ТПВ-H<sub>2</sub> представлены на рисунке 4.9, а рассчитанные количества поглощенного H<sub>2</sub> и соответствующие им температуры восстановления – в таблице 4.3. Для образца CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> поглощение водорода происходит в интервале температур 300-900 °C, где наблюдаются два широких ТПВ пика. Согласно литературным данным, восстановление активных форм кислорода поверхностного CeO<sub>2</sub> происходит в интервале температур 300-650 °C, в то время как поглощение H<sub>2</sub> в диапазоне 650-900 °C связано с восстановлением объемного CeO<sub>2</sub> [113, 214, 215]. Профили TПВ-H<sub>2</sub> для Ag-содержащих катализаторов характеризуются низкотемпературными (0-250 °C) и высокотемпературными (700-900 °C) областями потребления водорода. Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) – единственный катализатор, характеризующийся пиком восстановления при температуре ~ 0 °C. Согласно [210, 211,], поглощение H<sub>2</sub> при температуре ниже 70 °C свидетельствует о восстановлении активных форм кислорода O<sub>x</sub> (O<sub>2</sub><sup>-</sup> и O<sup>-</sup>).



Рисунок 4.9 – Профили ТПВ-H2 для CeO2/SiO2 и Ag/CeO2/SiO2 катализаторов

Данные результаты согласуются с данными КР спектроскопии (описанными ниже) и позволяют предположить, что поверхностные кислородные вакансии могут способствовать образованию высокоактивных супероксидных форм кислорода  $O_2^-$ . Также широкий ТПВ пик с низкой интенсивностью наблюдается при температурах от 250 до 650 °C. Пик при 70

°C, обнаруженный только для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp), связан с восстановлением высокодисперсных оксидов серебра и/или окисленных серебряных кластеров, стабилизированных на поверхности CeO<sub>2</sub> [121] и/или на CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, в то время как TПВ пики при 100 °C, наблюдаемые для катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp) и Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (co-imp) вместе с пиком при 130 °C, наблюдаемым для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp), связаны с восстановлением оксида серебра, сильно взаимодействующего с поверхностью SiO<sub>2</sub> [26, 82, 241].

Отсутствие рефлексов, соответствующих фазам оксида серебра, на рентгенограммах Ag-содержащих катализаторов (рисунок 4.8 б) свидетельствует о наличии высокодисперсных окисленных частиц. Количество поглощенного водорода области температур 0-250 °C для всех Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов находится в диапазоне от 192 до 328 мкмоль/г (см. таблицу 4.3).

Таблица	4.3	—	Температуры	восстановления	И	количество	поглощенного	водорода	для
CeO <sub>2</sub> /SiO	2иА	.g/(	CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ката.	лизаторов					

Образец	Т <sub>пика</sub> , °С	Пик	Поглощение
CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	300-650	поверхностный СеО2	112, ММОЛЬ/Т
	650-900	объемная фаза CeO <sub>2</sub>	160
		Σ	278
Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (imp)	0-250	AgO <sub>x</sub> и поверхностный CeO <sub>2</sub>	192
	250-650	поверхностный СеО2	59
	650-900	объемная фаза CeO <sub>2</sub>	164
		Σ	415
Ag-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (co-imp)	0-250	AgO <sub>x</sub> и поверхностный CeO <sub>2</sub>	206
	250-650	поверхностный СеО2	56
	650-900	объемная фаза CeO <sub>2</sub>	172
		Σ	434
Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (red-imp)	0-250	AgO <sub>x</sub> и поверхностный CeO <sub>2</sub>	328
	250-650	поверхностный СеО2	39
	650-900	объемная фаза CeO <sub>2</sub>	159
		Σ	526

Следует заметить, что данные значения поглощения  $H_2$  ниже теоретического количества  $H_2$  (463,5 мкмоль/г), необходимого для восстановления общего количества серебра, присутствующего в катализаторе (при условии степени окисления +1 для всех частиц Ag), что говорит о присутствии серебра как в ионной, так и металлической форме. Присутствие металлического серебра на поверхности катализаторов было подтверждено методом РФЭС (см. далее раздел 4.2.1.4). Интенсивность ТПВ пика для Ag-содержащих образцов в температурной области 300-650 °C значительно уменьшилась по сравнению с интенсивностью ТПВ пика для CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (с 160 мкмоль/г до 39-59 мкмоль/г) (см. таблицу 4.3).

Это указывает на одновременное восстановление окисленных серебряных центров и поверхностного кислорода оксида церия при температуре от 100 до 250 °C [11,147]. Кроме того, высокотемпературный пик поглощения для всех Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов остается неизменным с точки зрения температуры восстановления и количества поглощенного водорода (159-172 мкмоль/г, см. таблицу 4.3). Аналогичные эффекты наблюдались для других катализаторов на основе благородных металлов, нанесенных на оксид церия [41,42,242, 243]. Важно отметить, что количество поглощенного водорода при 0-250 °C увеличивается в серии образцов:  $Ag/CeO_2/SiO_2$  (imp) <  $Ag/CeO_2/SiO_2$  (co-imp) < Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) (от 192 до 328 мкмоль/г, таблица 4.3), что свидетельствует об усилении межфазного взаимодействия компонентов Ag-CeO<sub>2</sub>. Наибольшее проявление эффекта сильного межфазного взаимодействия было достигнуто для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (redimp), что связано как с повышенным количеством  $Ag^+$ , стабилизированного на  $CeO_2$ , так и с высокой способностью к восстановлению поверхности CeO<sub>2</sub> в присутствии частиц металлического Ag, проявляющих каталитический эффект. Оба этих эффекта указывают на усиление межфазного взаимодействия компонентов Ag – CeO<sub>2</sub> в катализаторе Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp).

# 4.2.1.3 Исследование структурных и морфологических особенностей катализаторов методом ПЭМ ВР

Для серии катализаторов на основе силикагеля распределение обоих нанесённых компонентов – серебра и оксида церия – изучено методом ПЭМ. Так, для образца, полученного методом пропитки Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp), на поверхности силикагеля наблюдается формирование частиц с размерами 5-15 нм, а также значительного количества частиц с размерами 1-4 нм (рисунок 4.10 а). На ПЭМ изображениях высокого разрешения (рисунок 4.10 б) видно, что более крупные частицы относятся к фазе CeO<sub>2</sub> ( $d_{111}=3,1$  Å,  $d_{200}=1,9$ Å), в то время как серебро

распределено в виде частиц размера 1-4 нм (d<sub>111</sub>=2,3-2,4Å, d<sub>200</sub>=2,1Å). Это хорошо согласуется с результатами РФА (таблица 4.2). Из изображений высокого разрешения видно, что серебро во всех каталитических системах Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> распределено статистически: т.е. как на поверхности силикагеля, так и на поверхности наночастиц CeO<sub>2</sub>. Анализ ПЭМ ВР изображений, полученных для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp), показал, что частицы Ag в основном расположены на поверхности силикагеля, и лишь немногие из них контактируют с CeO<sub>2</sub> (рисунок 4.10 б). Аналогичное распределение серебра наблюдалось для катализатора, полученного совместной пропиткой Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (со-imp) (рисунок не показан). В то время как для катализатора Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) Ag наночастицы локализованы преимущественно на поверхности частиц оксида церия. Детальный анализ ПЭМ ВР показал три различных области распределения серебра: наночастицы Ag на поверхности частиц CeO<sub>2</sub> (рисунок 4.10 в); наночастицы Ag на границе раздела CeO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> (рисунок 4.10 г); небольшое количество наночастиц Ag, стабилизированных на поверхности SiO<sub>2</sub> носителя (нижний левый угол рисунка 4.10 г).



Рисунок 4.10 – СПЭМ изображение в обратных электронах (а) и ПЭМ ВР изображения Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp) (б), ПЭМ ВР изображения Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) (в и г)

Таким образом, согласно результатам ПЭМ межфазное взаимодействие между Ag и CeO<sub>2</sub> частицами определяется порядком введения предшественников. Слабый контакт между наночастицами Ag и CeO<sub>2</sub> наблюдался в случае Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp) и Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (co-imp), в то время как Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) характеризуется усиленным Ag-CeO<sub>2</sub> межфазным взаимодействием.

#### 4.2.1.4 Исследование химического состояния поверхности катализаторов методом РФЭС

РФЭС проводили для изучения химического состава поверхности нанесенных Agкатализаторов на CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ce3d и Ag3d РФЭ спектры представлены на рисунке 4.11, в таблице 4.4 приведены энергии связей Ag3d<sub>5/2</sub> и значения атомных отношений Ag/Si, Ce/Si и Ag/Ce. Для исходного образца CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и Ag-содержащих катализаторов характерно присутствие церия как в виде Ce<sup>3+</sup>, так и Ce<sup>4+</sup>. Для всех Ag-содержащих образцов был зафиксирован РФЭ пик Ag3d<sub>5/2</sub> с  $E_{cB} \sim 368,8$  эВ (см. рисунок 4.11 б), который, согласно базе данных NIST [190], может быть отнесен к металлическому Ag, Ag<sub>2</sub>O или даже к AgO.



Рисунок 4.11 – Ce3d РФЭ спектры, (a) Ag 3d (б) и Ag MNN (в) для Ag/CeO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub> катализаторов

Для интерпретации химического состояния серебра проводилось дополнительное исследование в Оже-области Ag MNN, где Оже параметр (AP) был рассчитан по соотношению: Ag3d<sub>5/2</sub> E<sub>св</sub> + Ag M4N4,5N4,5 KE (таблица 4.4). Для всех образцов величина AP составляет 726, что указывает на присутствие металлического серебра [60,208]. В то же время, наличие рефлекса с KE 356,7 эВ свидетельствует о наличии оксида серебра или

серебра, прочно связанного с носителем [90]. Данный РФЭ пик характеризуется большей интенсивностью для катализатора Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp), что подтверждает повышенное количество серебра в окислительных состояниях, таких как оксидоподобная форма серебра или смешанная фаза AgO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>. Полученные РФЭС результаты согласуются с результатами TПВ-H<sub>2</sub>.

Таблица 4.4– Результаты РФЭС и РФлА для катализаторов на основе SiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> с энергиями связи Ag3d<sub>5/2</sub> (эВ), значениями AP (эВ) и атомными соотношениями компонентов: Ag/Si, Ce/Si, Ag/Ce

Образец	Ag3d <sub>5/2,</sub> эВ	АР, эВ	Ag/Si РФЭ С	Ag/Si РФлА	Ce/Si РФЭС	Ce/Si РФлА	Аg/Се РФЭС	Ag/Ce РФлА
CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>					0,012	0,033		
Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (imp)	368,8	726,5	0,049	0,019	0,004	0,032	11,5	0,593
Ag-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (co-imp)	368,9	726,6	0,055	0,026	0,004	0,036	14,1	0,724
Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (red-imp)	368,9	726,0	0,103	0,028	0,005	0,033	19,7	0,824

O1s спектр показывает наличие единственного рефлекса при  $E_{cB} \sim 532,8$  эB, обусловленного матрицей SiO<sub>2</sub>, наряду с РФЭ пиком Si2p при 104 эB. Следует отметить, что пик кислорода CeO<sub>2</sub> при 529 эB не наблюдается, поскольку он маскируется более интенсивным пиком от SiO<sub>2</sub>. Атомные соотношения Ag/Si, Ce/Si и Ag/Ce (таблица 4.4) по сравнению с данными полученными из РФлА, показывают более высокую концентрацию Ag по отношению к Ce, что связано с малым размером наночастиц Ag (<5 нм) и относительно большим размером кристаллитов CeO<sub>2</sub> (11-14 нм). Увеличение атомных соотношений Ag/Si и Ag/Ce в ряду катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp), Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (со-imp) и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) указывает на увеличение количества серебра на поверхности катализатора.

### 4.2.1.5 Исследование кислородных вакансий катализаторов методом КР-спектроскопии

Для изучения кислородных вакансий для каталитических систем на основе силикагеля использовалась КР спектроскопия. КР спектры для  $CeO_2/SiO_2$  и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов после предварительного окисления при 500 °C и восстановления в H<sub>2</sub>/Ar смеси при 200 °C представлены на рисунке 4.12. Пик с максимумом при 460 см<sup>-1</sup>, соответствующий F<sub>2g</sub> колебательной моде флюоритной структуры CeO<sub>2</sub>, наблюдался для образца CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. В ряду

катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp), Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (co-imp) и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) наблюдается смещение  $F_{2g}$  полосы до 459 см<sup>-1</sup>, 457 см<sup>-1</sup> и 456 см<sup>-1</sup>, соответственно, что говорит об увеличении доли Ce<sup>3+</sup> в составе образцов в указанном порядке [210]. Для Ag-содержащих катализаторов появляется несколько новых пиков. Пик KP ниже 200 см<sup>-1</sup> можно отнести к рассеянию частиц [204]. Широкие пики в области около 300 см<sup>-1</sup> в KP спектре Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) катализатора могут быть отнесены к смещению атомов кислорода от идеальных положений решетки флюорита [205], что согласуется с данными РФА (Таблица 4.2). С другой стороны, нельзя исключать, что широкий пик в этой области может быть связан с вкладом от SiO<sub>2</sub> в KP спектр [244].



Рисунок 4.11 – КР-спектры  $CeO_2/SiO_2$  и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов после окисления при 500 °C с последующим восстановлением при 200 °C (а) с увеличенным участком  $F_{2g}$  КР полос (б)

Пики D<sub>1</sub> в области 500-600 см<sup>-1</sup> указывают на наличие объемных кислородных вакансий (O<sub>v-b</sub>) в структуре оксида церия. Такие признаки являются четким указанием на локальные дефекты структуры CeO<sub>2</sub>, вероятно, вследствие включения Ag<sup>+</sup> в решетку оксида церия и/или ввиду присутствия Ce<sup>3+</sup> [60, 90, 208,], что подтверждается результатами PФA. Широкий пик D<sub>2</sub> с максимумом при ~ 950 см<sup>-1</sup>, наблюдаемый для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp) и, в некоторой степени, для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp), указывает на образование перекисных форм кислорода (O<sup>-</sup>), в то время как интенсивная KP полоса D<sub>3</sub> при 1040 см<sup>-1</sup>, обнаруженная только для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp), говорит об образовании супероксидных форм (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) [209, 210]. Образование этих видов активного кислорода можно объяснить влиянием поверхностных кислородных вакансий (O<sub>v-s</sub>) на O<sub>x</sub><sup>-</sup> [211, 209, 210]. Генерация форм O<sub>x</sub><sup>-</sup>, которые являются наиболее активными в реакциях окисления, включает в себя стадию образования атомарного кислорода (O) за счет миграции из решетки CeO<sub>2</sub> и его дальнейшего восстановления за счет наличия O<sub>v-s</sub> (2O → O<sub>2</sub><sup>-</sup> → 2O<sup>-</sup>) [211].

Количественная оценка содержания  $O_{v-b}$  и  $O_{v-s}$  вакансий была выполнена путем расчета соотношения интенсивностей КР полос  $I_{D1,2,3}/I_{F2g}$ , где  $I_{D1}$ ,  $I_{D2}$ ,  $I_{D3}$  и  $I_{F2g}$  - интенсивности соответствующих пиков ( $I_{F2g}$  использовался в качестве внутреннего стандарта). Соотношение  $I_{D1}/I_{F2g}$  составляет 0,23, 1,74 и 1,13 для катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp), Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (co-imp) и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp), соответственно. Отношение  $I_{D2}/I_{F2g}$ , рассчитанное для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp), равно 0,59, а отношение  $I_{D3}/I_{F2g}$  для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) составило 1,1.

Как было показано, нанесение серебра на  $CeO_2$ -содержащий носитель приводит к формированию кислородных вакансий. Образование кислородных вакансий на границе Ag-CeO<sub>2</sub> является важным фактором, увеличивающий каталитическую активность образцов в окислительных реакциях. Ag может способствовать образованию активных форм кислорода путем диссоциации адсорбированного молекулярного O<sub>2</sub> [245]. С другой стороны, атомы кислорода из кристаллической решетки оксида церия могут мигрировать на поверхность с образованием объемных кислородных вакансий [246, 247]. Миграция кислорода может быть облегчена эффектом обратного спилловера на частицы металлического Ag, который работает как кислородный насос [203, 247].

Таким образом, согласно результатам КР спектроскопии присутствие серебра в  $CeO_2/SiO_2$  носителе значительно увеличивает дефектность частиц  $CeO_2$ . Большое количество кислородных вакансий обоих типов ( $O_{v-b}$  и  $O_{v-s}$ ) наблюдается для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) катализатора. Согласно механизму Марса ван Кревелена, доступность кислорода и способность к его быстрой регенерации являются наиболее важными факторами каталитической активности. Действительно, доступность кислорода тесно связана с содержанием объемных кислородных вакансий в структуре катализатора, в то время как содержание поверхностных кислородных вакансий играет решающую роль в регенерации кислорода [245].

### 4.2.2 Исследование каталитических свойств Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов

### 4.2.2.1 Исследование каталитических свойств в реакции окислительного дегидрирования этанола

На рисунке 4.12 (а) показана температурная зависимость конверсии этанола и выхода ацетальдегида от температуры для образцов на основе силикагеля. Для  $CeO_2/SiO_2$  конверсия этанола начинается при температуре выше 150 °C, и достигает 100% при 350 °C. Максимальный выход ацетальдегида для  $CeO_2/SiO_2$  составляет 10 % при 315 °C. При температуре выше 230 °C, селективность по ацетальдегиду существенно снижается в следствие глубокого окисления этанола до  $CO_2$ . Все серебросодержащие катализаторы имеют высокую

активность в реакции окисления этанола в температурном диапазоне 100-250 °C, и высокую селективность по ацетальдегиду (уксусная кислота, диэтиловый эфир и другие побочные продукты не обнаружены). Для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp) 50%-ная конверсия этанола наблюдается при 197 °C со 100%-ной селективностью по ацетальдегиду, тогда как для Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (co-imp) и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp), то же значение конверсии достигается при 182 и 168 °C, соответственно. Катализатор Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) характеризуется наиболее высокой



Рисунок 4.12 – Каталитические свойства образцов на основе SiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> в окислении этанола (этанол/O<sub>2</sub>/He = 2/18/80, 60 мл/мин): конверсия этанола (открытые символы) и выход ацетальдегида (закрытые символы) (а), селективность по ацетальдегиду (открытые символы) и CO<sub>x</sub> (закрытые символы) (б)

активностью. Для Ag-содержащих катализаторов максимальный выход ацетальдегида ~ 88% достигается при 230-260 °C. Выше 200 °C, селективность по отношению к ацетальдегиду уменьшается, благодаря образованию продуктов глубокого окисления (рисунок 4.12 б). Полная конверсия спирта достигается при 250-270 °C с 20-30%-ной селективностью по CO<sub>2</sub>. Таким образом, активность катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> в окислительном дегидрировании этанола возрастает в следующем порядке: (imp) <(co-imp) <(red.imp), что подтверждает ключевую роль роли интерфейса Ag – CeO<sub>2</sub>.

В таблице 4.5 представлены каталитические свойства (конверсия этанола и селективность по ацетальдегиду) для трех серий катализаторов: Ag/CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Сравнение двух катализаторов, полученных методом пропитки по влагоемкости Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp) (с содержанием 5 мас.% Ag) и Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) (с содержанием 10 мас.% Ag), показало, катализатор на основе силикагеля характеризуется меньшими частицами оксида церия и серебра. Сильное взаимодействие компонентов Ag и CeO<sub>2</sub> приводит к тому, что 50%- ная конверсия этанола для Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) достигается при более низкой температуре, чем для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp) катализатора, но при этом селективность по ацетальдегиду и его выход

значительно падает. Это говорит о том, что при окислении этанола на Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторах, реакция идет преимущественно в направлении глубокого окисления спирта (при T>130 °C), в то время как для катализаторов на основе SiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> в данном процессе характерна большая селективность при высоких температурах, что обеспечивает высокий выход ацетальдегида.

Таблица 4.5 – Сравнение каталитических свойств Ag/CeO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов в окислительном дегидрировании этанола

	Conorma	Τ,	,°C	Сел-ность по ацет-ду	Макс. выход ацетальдегида	
Катализатор	Ад и CeO <sub>2</sub> , %	50%- конверсия	100%- конверсия	при 50%- конверсии, %	T, °C	%
Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (imp)		197	270	100	250	88
Ag-CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (co-imp)	5 масс. % Ад, 10 масс.%	182	250	100	230	88
Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (red-imp)	CeO <sub>2</sub>	168	250	100	230	88
Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (imp)	5 масс. % Ag, 5 масс.% CeO <sub>2</sub>	155	250	95	220	90
Ag-CeO <sub>2</sub> (co-DP)	10 масс. % Ад,	150	190	60	130	30
Ag/CeO <sub>2</sub> (imp)	90 масс.% СеО <sub>2</sub>	150	170	60	130	22

4.2.2.2 Исследование каталитических свойств в реакции окисления СО

Нанесенные каталитические системы на основе SiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> проявляют активность в реакции окисления CO (рисунок 4.13). Конверсия CO на CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> образце наблюдается при температурах выше 220 °C, а полная конверсия CO не достигается даже при 500 °C. Для Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (co-imp) катализатора конверсия CO наблюдается уже при температурах 15-20 °C, в то время как для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) конверсия CO начинается уже при температуре ~ -5 °C. Этот катализатор проявляет максимальную активность. Для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp) катализатора конверсия CO обнаружена в области ~ -50 °C, однако она не превышает 30 % до температуры 30 °C. В области температур свыше 30 °C активность этого образца оказывается ниже по сравнению с двумя другими Ag-содержащими катализаторами.

Наличие низкотемпературного «старта» для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов, по-видимому, связано с участием малых кластеров серебра, стабилизированных поверхностью силикагеля, в окислении СО. Менее выраженная низкотемпературная активность в окислении СО для

образца, полученного пропиткой предварительно восстановленного CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, может быть связана с наибольшим связыванием серебра и оксида церия в совместные структуры.



Рисунок 4.13 – Температурные зависимости конверсии СО для CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов

Таким образом, стабилизация серебра поверхностью силикагеля приводит к окислению CO при комнатной и даже отрицательной температуре. Усиленное взаимодействие серебра с поверхностью носителя приводит к снижению активности Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов при низких (отрицательных) температурах в реакции окисления CO. Усиление межфазного взаимодействия серебра с оксидом церия, наблюдаемое для образца, полученного пропиткой пред-восстановленного CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> раствором нитрата серебра, приводит к увеличению активности в реакции окисления CO при температуре от 0 до 100 °C, благодаря локализации серебра на поверхности нанесенных частиц CeO<sub>2</sub>.

### 4.3 Выводы по главе 4

Таким образом, катализаторы Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> были получены методом пропитки по влагоемкости мезопористого силикагеля. Для приготовленных катализаторов наблюдалось образование мелких частиц серебра (1–7 нм) и CeO<sub>2</sub> (3–5 нм). Повышение каталитической активности катализатора Ag/SiO<sub>2</sub> в дегидрировании этанола как в анаэробных, так и в аэробных условиях наблюдалось после добавления CeO<sub>2</sub>. Роль модифицирующей добавки состоит в участии активного кислорода частицы CeO<sub>2</sub> в окислении атома водорода, адсорбированного на серебре после отрыва от молекулы спирта. Реализация данного пути возможна за счёт взаимодействия между частицами серебра и диоксида церия, показанного методами ПЭМВР, ЭСДО и ТПВ-Н<sub>2</sub>. Окисление адсорбированного на серебре водорода на межфазной границе Ag/CeO<sub>2</sub> подтверждается совместным восстановлением серебра и оксида церия в ТПВ-Н<sub>2</sub>. Анализ данных, полученных при исследовании систем CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, Ag/SiO<sub>2</sub> и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> комплексом физико-химических методов, позволяет предложить механизм модифицирующего действия CeO<sub>2</sub> в этих системах и объяснить высокую каталитическую активность в реакции дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола. Диоксид церия является более основным по сравнению с группами Si-OH на поверхности силикагеля [180], в том числе за счёт высокой концентрации трёхвалентного церия на поверхности частиц CeO<sub>2</sub>, особенно для восстановленных систем. Роль действия СеО2 может заключаться в том, что основные центры  $CeO_2$  (BS), обеспечивают более легкий отрыв протона от молекулы этанола [97, 248]. В то время как кислотные центры на поверхности частиц серебра участвуют в отрыве α-водорода в молекуле спирта. Таким образом, наличие границы Ag-CeO<sub>2</sub> даёт возможность реализации кооперативного действия основного центра CeO<sub>2</sub> и кислотного центра на поверхности частиц серебра, необходимого для более лёгкого отрыва молекулы водорода от спирта. При этом образующиеся протон и гидрид-ион могут рекомбинировать на этой же межфазной границе с образованием молекулы водорода.



Схема отрыва протона от молекулы спирта основным центром молекулы CeO<sub>2</sub>

Согласно результатам, полученным во второй части данной главы, было показано, что  $Ag/CeO_2/SiO_2$  катализаторы характеризуются близкой пористой структурой и значениями  $S_{ya}$ , поэтому текстурные свойства катализаторов не должны влиять на их каталитические свойства. Результаты ПЭМ и TПВ-H<sub>2</sub> свидетельствуют о взаимодействии наночастиц Ag и CeO<sub>2</sub> между собой, характер которого зависит от способа приготовления катализатора. Сильное межфазное взаимодействие Ag-CeO<sub>2</sub> обнаружено для катализатора, приготовленного пропиткой предварительно восстановленного в потоке H<sub>2</sub>/Ar носителя CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Окислительновосстановительная реакция между ионами Ce<sup>3+</sup>, находящимися на поверхности предварительно восстановленных наночастиц оксида церия, с ионами Ag<sup>+</sup>, присутствующими в пропиточном растворе, способствует образованию металлических наночастиц Ag на поверхности частиц

CeO<sub>2</sub> или на границе раздела фаз CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>. Напротив, последовательная пропитка или совместная пропитка носителя раствором предшественников приводят к случайному распределению наночастиц Ag, основная часть которых не взаимодействует с CeO<sub>2</sub>, а локализована на поверхности SiO<sub>2</sub>.

Характер взаимодействия между компонентами Ag-CeO<sub>2</sub> и природа Ag-содержащих активных центров (окисленных центров/металлических частиц) были оценены с помощью методов ТПВ-H<sub>2</sub> и РФЭС. Количество поглощенного H<sub>2</sub> при низких температурах связано с восстановлением как окисленных частиц Ag, так и поверхности CeO<sub>2</sub>, контактирующей с наночастицами серебра, что указывает на достаточно сильное взаимодействие между наночастицами Ag и CeO<sub>2</sub>. Количество H<sub>2</sub>, поглощенного при температуре ниже 250 °C, увеличивается в следующем порядке: Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp) < Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (co-imp) < Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp), что указывает на усиление межфазного взаимодействия Ag-CeO<sub>2</sub> в указанном порядке. Для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) методом РФЭС было обнаружено только металлическое состояние наночастиц серебра, стабилизированных преимущественно на поверхности носителя. Наконец, результаты РФА и KP-спектроскопии подтвердили наиболее сильное взаимодействие Ag–CeO<sub>2</sub> для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) катализатора (смещение рефлекса от ~ 28.56 ° до 28.48 ° 20), что указывает на дефектную структуру наночастиц CeO<sub>2</sub> (большее количество вакансий кислорода) или на внедрение атомов серебра в кристаллическую решетку CeO<sub>2</sub>.

Наибольшую активность в окислительном дегидрировании этанола и окислении CO показал Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red.imp) катализатор, что подтверждает ключевую роль интерфейса Ag-CeO<sub>2</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. На основании комплекса проведенных исследований установлено влияние условий синтеза бикомпонентных  $Ag/CeO_2$  и  $Ag-CeO_2/SiO_2$  катализаторов на тип межфазного взаимодействия (слабое/сильное) и на реакционную способность в процессах окисления этанола, глубокого окисления СО и сажи. Проведено системное изучение формирования активной поверхности катализаторов в результате сильного межфазного взаимодействия между компонентами  $Ag-CeO_2$ , включающее окислительно-восстановительную реакцию между ионами Ce(III) и Ag(I) с переносом электронной плотности, протекающую на стадии совместного осаждения или пропитки пред-восстановленного CeO<sub>2</sub> или CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

2. Показано, что в бикомпонентных системах Ag-CeO<sub>2</sub> (со-DP) и Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) формируются эпитаксиально связанные структуры между кластерами серебра и поверхностью CeO<sub>2</sub>, в то время как для систем, полученных классическим методом пропитки, серебро распределено в виде кластеров, слабосвязанных с поверхностью CeO<sub>2</sub>. Показано, что в нанесенном бикомпонентном Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) катализаторе образуются наночастицы серебра, локализованные преимущественно на поверхности CeO<sub>2</sub> или на границе раздела CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, в то время как методы последовательной пропитки или совместной пропитки носителя раствором предшественников приводят к статистическому распределению наночастиц Ag, основная часть которых не взаимодействует с CeO<sub>2</sub>, а локализована на поверхности SiO<sub>2</sub>.

3. На основании данных РФА и КР спектроскопии установлена дефектная структура для катализаторов Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) и Ag CeO<sub>2</sub> (red-imp) (по смещению основного рефлекса CeO<sub>2</sub> (111) в область малых углов от 28,59 ° до 28,48 ° 20) и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) (по смещению рефлекса от ~ 28,56 ° до 28,48 ° 20). Увеличение параметра кристаллической решетки CeO<sub>2</sub> (d<sub>111</sub>) в данных катализаторах свидетельствует о внедрении ионов серебра в кристаллическую решетку CeO<sub>2</sub> с образованием высокой концентрации кислородных вакансий (поверхностных и объемных), что подтверждено методом КР спектроскопии.

4. На основании результатов исследований химического состава поверхности методом РФЭС установлено сильное электронное взаимодействие металл-оксид для катализаторов Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP), Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) и Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp). При нанесении компонентов на SiO<sub>2</sub> изменяется химическое состояние серебра: серебро находится в 2-х состояниях: металлическом и окисленном, включающем индивидуальный AgO<sub>x</sub> и/или смешанную структуру AgO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>; в то время как для массивного Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP) катализатора характерно солеподобное (salt-like) состояние серебра, что также подтверждает внедрение катионов Ag<sup>+</sup> в структуру CeO<sub>2</sub>.

5. На основании исследований Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов, приготовленных различными способами, методом TIIB-H<sub>2</sub> установлено, что уменьшение площади пика TIIB в диапазоне температур 350-700 °C для Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов по сравнению с TIIB пиком для CeO<sub>2</sub> представляет собой количественный параметр для оценки степени межфазного взаимодействия между компонентами Ag-CeO<sub>2</sub>, который увеличивается в ряду: Ag/CeO<sub>2</sub> (imp) <Ag/CeO<sub>2</sub> (red-imp) <Ag-CeO<sub>2</sub> (co-DP). Для нанесенных катализаторов показано, что количество поглощенного H<sub>2</sub> при низких температурах обусловлено восстановлением как центров AgO<sub>x</sub>, так и поверхности CeO<sub>2</sub>, контактирующей с наночастицами серебра; количество H<sub>2</sub>, поглощенного при температуре <250 °C, увеличивается в следующем порядке: Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp) <Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (co-imp) <Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp), что указывает на усиление межфазного взаимодействия между компонентами Ag и CeO<sub>2</sub> на поверхности носителя в указанном ряду.

6. Выявлена связь между типом межфазного взаимодействия (слабое/сильное) и каталитическими свойствами Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов в реакции селективного окисления этанола: сильное взаимодействие металл-оксид, характерное для образца, полученного методом соосаждения, обеспечивает более высокую активность в низкотемпературном селективном окислении этанола в ацетальдегид, в то время как слабое взаимодействие металл-оксид для Ag/CeO<sub>2</sub> катализатора, полученного методом пропитки, способствует только глубокому окислению этанола до CO<sub>2</sub>. Усиление взаимодействия Ag-CeO<sub>2</sub> для Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов также, как и для Ag/CeO<sub>2</sub> систем, приводит к увеличению каталитической активности в реакции селективного окисления этанола при сохранении высокой селективности по ацетальдегиду.

7. Выявлено влияние типа межфазного взаимодействия (слабое/сильное) между компонентами Ag-CeO<sub>2</sub> и каталитическими свойствами серебряных катализаторов в реакции окисления CO и горения сажи. Для Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов усиленное взаимодействие серебра с поверхностью CeO<sub>2</sub> приводит к увеличению активности в реакциях окисления CO и сажи. Усиление межфазного взаимодействия серебра с оксидом церия, наблюдаемое для образца, полученного пропиткой пред-восстановленного CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, приводит к уменьшению активности в реакции окисления CO в интервале температур от -5 до 0 °C и увеличению активности – от 0 до 100 °C, благодаря локализации серебра на поверхности нанесенных частиц CeO<sub>2</sub>.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в продолжении поиска путей управления межфазным взаимодействием. В разработке катализаторов с сильным взаимодействием металл-носитель перспективным является стабилизация отдельных атомов (single atom) благородного металла, поскольку сильное взаимодействие способствует формированию активных субнанометровых структур. Также немаловажным является исследование эффектов электронного взаимодействия металл-носитель, приводящего к перераспределению электронной плотности и изменению каталитических свойств.

### СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

В настоящей диссертационной работе применяются следующие обозначения и сокращения:

SMSI (strong metal-support interaction) - сильное взаимодействие металл-носитель

НЧ – наночастицы

OSC- кислородная ёмкость

Ag-серебро

СеО<sub>2</sub>-оксид (диоксид) церия

SiO<sub>2</sub> – силикагель, диоксид кремния

ТЭОС - тетраэтоксисилан

Ag/SiO<sub>2</sub> – серебро, нанесённое на силикагель

Ag/CeO<sub>2</sub> – серебро, нанесённое на оксид церия

Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> – серебро, нанесённое на силикагель, модифицированный оксидом церия

Ag-CeO<sub>2</sub> – межфазная граница между компонентами

imp. (impregnation) –пропитка (носителя) по влагоемкости

co-DP (co-deposition) - соосаждение

red.imp - пропитка предварительно восстановленного носителя

ТПВ (ТПВ H<sub>2</sub>) – температурно-программированное восстановление в водороде

ТПО – температурно-программированное окисление

S<sub>vд</sub> – удельная поверхность

V<sub>пор</sub> – объём пор

метод ВЕТ (БЭТ) – метод Брунауэра, Эммета и Тейлора

метод ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенды

масс. % – массовое содержание в процентах

об.% – объёмное содержание в процентах

ОКР - область когерентного рассеяния

РФлА – рентгенофлюоресцентный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

КР - спектроскопия комбинационного рассеивания

СТГА- синхронный термический анализ

TOF – «число оборотов», максимальное количество молекул (моль) продукта, образовавшееся в единицу времени на одном активном центре катализатора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rodriguez J.A. Ceria-based model catalysts: Fundamental studies on the importance of the metal-ceria interface in CO oxidation, the water-gas shift, CO<sub>2</sub> hydrogenation, and methane and alcohol reforming / J.A. Rodriguez, D.C. Grinter, Z. Liu, R.M. Palomino, S.D. Senanayake // Chemical Society Reviews. – 2017. – Vol. 46, is. 7. – P. 1824-1841.

Fujiwara K. Metal-support interactions in catalysts for environmental remediation (Review) /
 K. Fujiwara, K.B. Okuyama, S.E. Pratsinis // Environmental Science: Nano. – 2017.–Vol. 4, is. 11. –
 P. 2076-2092.

3. Tauster S.J. Strong interactions in supported-metal catalysts / S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley // Science. – 1981. – Vol. 211. – № 4487 – P. 1121–1125.

4. Liu J. Advanced Electron Microscopy of Metal–Support Interactions in Supported Metal Catalysts / J. Liu // ChemCatChem. – 2011. – Vol. 3. – P. 934–948.

5. Pan C.-J. Tuning/exploiting Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Heterogeneous Catalysis / C.-J. Pan, M.-C. Tsai, W.-N. Su, J. Rick, N.G. Akalework, A.K. Agegnehu, S.-Y. Cheng, B.-J. Hwang // J. Taiwan Inst. Chem. E – 2017. – Vol. 74. – P. 154–186.

6. Fu Q. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces / Q. Fu, T. Wagner // Surf. Sci. Rep. –2007. – Vol. 62. – P. 431-498.

7. Michaelson H.E. The work function of the elements and its periodicity / H.E. Michaelson //
 J. Appl. Phys. – 1977. – Vol. 48. – P. 4729-4733.

8. Komaya T. Effects of Dispersion and Metal-Metal Oxide Interactions on Fischer-Tropsch Synthesis over Ru/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Promoted Ru/SiO<sub>2</sub> / T. Komaya, A.T. Bell, Z. Wengsieh, R. Gronsky, F. Engelke, T.S. King, M. Pruski // J. Catal. –1994. – Vol. 150. – P. 400–406.

9. Li D. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over sprayed Ru/TiO<sub>2</sub> fine particles and strong metal–support interaction / D. Li, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu // Apply Catalysis. A General. – 1999. Vol.180. – P. 227–235.

10. Meiwes-Broer K.H. Work functions of metal clusters / K.H. Meiwes-Broer // Hyperfine Interactions. -1994. - Vol. 89. - P. 263-269.

11. Zhang J. Fabrication of  $Ag-CeO_2$  core-shell nanospheres with enhanced catalytic performance due to strengthening of the interfacial interactions / J. Zhang, L. Li, X. Huang, G. Li // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 10480-10487.

12. Acerbi N. A practical demonstration of electronic promotion in the reduction of ceria coated PGM catalysts / N. Acerbi, S.C. Tsang, S. Golunski, P. Collier // Chem. Commun. – 2008. – P. 1578 – 1580.

13. Grabchenko M.V. Ag/CeO<sub>2</sub> Composites For Catalytic Abatement Of CO, Soot And VOCs / M.V. Grabchenko, N.N. Mikheeva, G.V. Mamontov, M.A. Salaev, L.F. Liotta, O.V. Vodyankina // Catalysts. – 2018. – Vol. 8, is.7. – Number article 285.

14. Mizuno N. Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions And Characterization / Wiley-Vch. – 2009. – P. 356.

15. Yu L. Ultrasmall Silver Nanoparticles Supported On Silica And Their Catalytic Performances For Carbon Monoxide Oxidation / L. Yu, Y. Shi, Z. Zhao, H. Yin, Y. Wei, J. Liu, W. Kang, T. Jiang, A. Wang // Catalysis Communications. – 2011. – Vol. 12. – P. 616-620.

16. Zhang X. Ag Nanoparticles Supported On Wormhole Hms Material As Catalysts For Co Oxidation: Effects Of Preparation Methods / X. Zhang, Z. Qu, J. Jia, Y. Wang // Powder Technology. – 2012. – Vol. 230. – P. 212-218.

17. Zhang X. High-Temperature Diffusion Induced High Activity Of SBA-15 Supported Ag Particles For Low Temperature CO Oxidation At Room Temperature / X. Zhang, Z. Qu, F. Yu, Y. Wang // J. Catal. – 2013. – Vol. 297. – P. 264-271.

Tang X. Complete Oxidation Of Formaldehyde Over Ag/MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> Catalysts / X. Tang,
 J. Chen, Y. Li, Y. Xu, W. Shen // Chemical Engineering Journal. – 2006. –Vol. 118. – P. 119–125.

19. Chen D. Comparative Studies Of Silver Based Catalysts Supported On Different Supports For The Oxidation Of Formaldehyde / D. Chen, Z. Qu, S. Shen, X. Li, Y. Shi, Y. Wang, Q. Fu, J. Wu // Catalysis Today. – 2011. – Vol.175. – P. 338– 345.

20. Scire S. Ceria Supported Group Ib Metal Catalysts For The Combustion Of Volatile Organic Compounds And The Preferential Oxidation Of CO / S. Scire, P.M. Riccobene, C. Crisafulli // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. –Vol. 101. – P. 109-117.

21. Kharlamova T. Silica-Supported Silver Catalysts Modified By Cerium/Manganese Oxides
For Total Oxidation Of Formaldehyde / T. Kharlamova, G. Mamontov, M. Salaev, V. Zaikovskii, G.
Popova, V. Sobolev, A. Knyazev, O. Vodyankina // Applied Catalysis. A. General– 2013. – Vol. 467.
– P. 519–529.

22. Mamontov G.V. Influence Of The Phosphate Addition On The Activity Of Ag And Cu Catalysts For Partial Oxidation Of Alcohols / G.V. Mamontov, O.V. Magaev, A.S. Knyazev, O.V. Vodyankina // Catalysis Today. – 2013. – Vol. 203. – P. 122–126.

23. Hamoudi S. Catalytic Wet Oxidation Of Phenol Over Pt<sub>x</sub>Ag<sub>1-X</sub>MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> Catalysts / S. Hamoudi, A. Sayari, K. Belkacemi, L. Bonneviot, F. Larachi // Catalysis Today. – 2000. –Vol. 62. – P. 379–388.

24. Vodyankina O.V. Selective Oxidation Of Alcohols Over Ag-Containing Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Catalysts /
O.V. Vodyankina, A.S. Blokhina, I.A. Kurzina, V.I. Sobolev, K.Y. Koltunov, L.N. Chukhlomina, E.S. Dvilis // Catalysis Today. – 2013. – Vol. 203. – 127–132.

25. Mamontov G.V. Ethanol dehydrogenation over Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst: Role of Ag-CeO<sub>2</sub> interface / G.V. Mamontov, M.V. Grabchenko, V.I. Sobolev, V.I. Zaikovskii, and O.V. Vodyankina // Applied Catalysis A: General. – 2016. – Vol. 528. – P. 161–167.

26. Dutov V.V. Silica-Supported Silver-Containing OMS-2 Catalysts For Ethanol Oxidative Dehydrogenation / V.V. Dutov, G.V. Mamontov, V.I. Sobolev, O.V. Vodyankina // Catalysis Today. – 2016. – Vol. 278. – P. 164–173.

27. Mamontov G.V. Selective Oxidation Of CO In The Presence Of Propylene Over Ag/MCM41 Catalyst / G.V. Mamontov, A.S. Gorbunova, E.V. Vyshegorodtseva, V.I. Zaikovskii, O.V.
Vodyankina // Catalysis Today. – 2018. – Vol. 333. – P. 245-250.

28. Oh S.-H. Chemical State Study Of Palladium Powder And Ceria-Supported Palladium During Low-Temperature CO Oxidation / S.-H. Oh, G.B. Hoflund // J. Phys. Chem. A. – 2006 – Vol. 110. – P. 7609–7613.

29. Slavinskaya E.M. Low-Temperature CO Oxidation By Pd/CeO<sub>2</sub> Catalysts Synthesized Using The Coprecipitation Method / E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, A.V. Zadesenets, O.A. Stonkus, V.I. Zaikovskii, Yu.V. Shubin, S.V. Korenev, A.I. Boronin // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2015. – Vol. 166–167. – P. 91–103.

30. Hinokuma S. Metallic Pd Nanoparticles Formed By Pd-O-Ce Interaction: A Reason For Sintering-Induced Activation For CO Oxidation / S. Hinokuma, H. Fujii, M. Okamoto, K. Ikeue, M. Machida // Chem. Mater. – 2010. – Vol. 22. – P. 6183–6190.

31. Jin M. Low Temperature CO Oxidation Over Pd Catalysts Supported On Highly Ordered Mesoporous Metal Oxides / M. Jin, J.-N. Park, J.K. Shon, J.H. Kim, Z. Li, Y.-K. Park, J.M. Kim // Catalysis Today. – 2012. – Vol. 185. – P. 183–190.

32. Wu J. Synthesis Of Pd Nanoparticles Supported On CeO<sub>2</sub> Nanotubes For CO Oxidation At Low Temperatures / J. Wu, L. Zeng, D. Cheng, F. Chen, X. Zhan, J. Gong // Chinese J. Catal. – 2016.
– Vol. 37. – P. 83–90.

33. Hu Z. Effect Of Ceria Crystal Plane On The Physicochemical And Catalytic Properties Of Pd/Ceria For CO And Propane Oxidation / Z. Hu, X.F. Liu, D.M. Meng, Y. Guo, Y.L. Guo, G.Z. Lu // Acs Catal. – 2016. –Vol. 6. – P. 2265–2279.

34. Si G. Boundary Role Of Nano-Pd Catalyst Supported On Ceria And The Approach Of Promoting The Boundary Effect / G. Si, J. Yu, X. Xiao, X. Guo, H. Huang, D. Mao, G. Lu // Molec. Catal. – 2018. – Vol. 444. – P. 1–9.

35. Adijanto L. Synthesis And Stability Of Pd@CeO<sub>2</sub> Core–Shell Catalyst Films In Solid Oxide Fuel Cell Anodes / L. Adijanto, A. Sampath, A.S. Yu, M. Cargnello, P. Fornasiero, R.J. Gorte, J.M. Vohs // Acs Catal. – 2013. – Vol. 3, is. 8. – P. 1801–1809.

36. Carlsson P.A. Low-Temperature Oxidation Of Carbon Monoxide And Methane Over Alumina And Ceria Supported Platinum Catalysts / P.A. Carlsson, M. Skoglundh // Applied Catalysis.
B. Environmental. – 2011. – Vol. 101. – P. 669–675.

37. Morfin F. Synergy Between Hydrogen And Ceria In Pt-Catalyzed CO Oxidation: An Investigation On Pt–CeO<sub>2</sub> Catalysts Synthesized By Solution Combustion / F. Morfin, T.S. Nguyen, J.L. Rousset, L. Piccolo // Applied Catalysis. B. Environmental. –2016. – Vol. 197. – P. 2–13.

38. Lee J. Influence Of The Defect Concentration Of Ceria On The Pt Dispersion And The CO Oxidation Activity Of Pt/CeO<sub>2</sub> / J. Lee, Y. Ryou, J. Kim, X. Chan, T.J. Kim, D.H. Kim // J. Phys. Chem. C. – 2018. – Vol. 122, is. 9. – P. 4972–4983.

39. Peng R. Size Effect Of Pt Nanoparticles On The Catalytic Oxidation Of Toluene Over Pt/CeO<sub>2</sub> Catalysts R. Peng, S. Li, X. Sun, Q. Ren, L. Chen, M. Fu, J. Wu, D. Ye // Applied Catalysis.
B. Environmental. - 2018 - Vol. 220. - P. 462-470.

40. Bera P. Promoting Effect Of CeO<sub>2</sub> In Combustion Synthesized Pt/CeO<sub>2</sub> Catalyst For CO Oxidation / P. Bera, A. Gayen, M.S. Hegde, N.P. Lalla, L. Spadaro, F. Frusteri, F. Arena // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107, is. 25. – P. 6122–6130.

41. Zhang R. Gold Supported On Ceria Nanotubes For CO Oxidation / R. Zhang, K. Lu, L. Zong, S. Tong, X. Wang, G. Feng // Appl. Surf. Sci. – 2017. – Vol. 416. – P.183–190.

42. Zhang R. CO Oxidation Activity At Room Temperature Over Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts: Disclosure Of Induction Period And Humidity Effect / R. Zhang, K. Lu, L. Zong, S. Tong, X. Wang, J. Zhou, Z.-H. Lu, G. Feng // Molec. Catal. – 2017. – Vol. 442. – P.173–180.

43. Centeno M.A. Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts: Structure And CO Oxidation Activity / M.A. Centeno, T.R. Reina, S. Ivanova, O.H. Laguna, J.A. Odriozola // Catalysts. – 2016. –Vol. 6, 158. – Article Number A15.

44. El-Moemen A.A. Deactivation Of Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts During CO Oxidation: Influence Of Pretreatment And Reaction Conditions / A.A. El-Moemen, A.M. Abdel-Mageed, J. Bansmann, M. Parlinska-Wojtan, R.J. Behm, G. Kučerová // J. Catal. – 2016. – Vol. 341. – P. 160–179.

45. Sudarsanam P. Nano-Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts For CO Oxidation: Influence Of Dopants (Fe, La And Zr) On The Physicochemical Properties And Catalytic Activity / P. Sudarsanam, B. Mallesham, P.S. Reddy, D. Großmann, W. Grünert, B.M. Reddy // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2014. – Vol. 144. – P. 900–908.

46. Zhang S. CO Oxidation Activity At Room Temperature Over Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts:
Disclosure Of Induction Period And Humidity Effect / S. Zhang, X.-S. Li, B. Chen, X. Zhu, C. Shi, A.M. Zhu // Acs Catal. – 2014. – Vol. 4, is.10. – P. 3481–3489.

47. Li H.-F. High Surface Area Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts For Low Temperature Formaldehyde Oxidation / H.-F. Li, N. Zhang, P. Chen, M.-F. Luo, J.-Q. Lu // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2011. – Vol. 110. – P. 279–285.

48. Satsuma A. Oxidation Of CO Over Ru/Ceria Prepared By Self-Dispersion Of Ru Metal Powder Into Nano-Sized Particle / A. Satsuma, M. Yanagihara, J. Ohyama, K. Shimizu // Catal. Today. – 2013. – Vol. 201. – P. 62–67.

49. Vargas E. CO Oxidation Over Ce-Ru-O Catalysts / E. Vargas, A. Simakov, R. Rangel, F. Castillon // 20th North American Catalysis Meeting, Houston, Texas, 2007.

50. Asadullah M. Catalytic Performance Of Rh/CeO<sub>2</sub> In The Gasification Of Cellulose To Synthesis Gas At Low Temperature / M. Asadullah, K. Fujimoto, K. Tomishige // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. –Vol. 40, is. 25. – P. 5894–5900.

51. Li K. Oxygen Storage Capacity Of Pt-, Pd-, Rh/CeO<sub>2</sub>-Based Oxide Catalyst / K. Li, X. Wang, Z. Zhou, X.Wu, D. Weng // J. Rare Earths. – 2007. – Vol. 25, is. 1. – P. 6–10.

52. Kurnatowska M. Structure And Thermal Stability Of Nanocrystalline  $Ce_{1-X}Rh_xO_{2-Y}$  In Reducing And Oxidizing Atmosphere / M. Kurnatowska, L. Kepinski // Mater. Res. Bull. –2013. – Vol. 48, No 2. – P. 852–862.

53. Zhao Y. A Theoretical Evaluation And Comparison Of  $M_xCe_{1-X}O_{2-\Delta}$  (M = Au, Pd, Pt, And Rh) Catalysts / Y. Zhao, B.-T. Teng, X.-D. Wen, Y. Zhao, L.-H. Zhao, M.-F. Luo // Catal. Comm. – 2012. –Vol. 27. – P. 63–68.

54. Li Y. Catalytic Activity For CO Oxidation Of Cu–CeO<sub>2</sub> Composite Nanoparticles Synthesized By A Hydrothermal Method / Y. Li, Y. Cai, X. Xing, N. Chen, D. Deng, Y. Wang // Anal. Methods. – 2015. – Vol. 7. – P. 3238–3245.

55. Sundar R.S. CO Oxidation Activity Of Cu–CeO<sub>2</sub> Nano-Composite Catalysts Prepared By Laser Vaporization And Controlled Condensation / R.S. Sundar, S. Deevi // J. Nanoparticle Res. – 2006. – Vol. 8, is. 3–4. – P. 497–509.

56. Huang, H. Low Temperature Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review / H. Huang, Y. Xu, Q. Feng, D.Y. Leung // Catal. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 5. – P. 2649–2669.

57. Ma L. Ag/CeO<sub>2</sub> Nanospheres: Efficient Catalysts For Formaldehyde Oxidation / L. Ma, D.
Wang, J. Li, B. Bai, L. Fu, Y. Li // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2014. – Vol. 148. – P. 36–43.

58. Skaf M. Physicochemical Characterization And Catalytic Performance Of 10% Ag/CeO<sub>2</sub> Catalysts Prepared By Impregnation And Deposition-Precipitation / M. Skaf, S. Aouad, S. Hany, R. Cousin, E. Abi-Aadand, A. Aboukais // J. Catal. – 2014. – Vol. 320. – P. 137–146.

59. Qu Z. Support Effects On The Structure And Catalytic Activity Of Mesoporous Ag/CeO<sub>2</sub> Catalysts For CO Oxidation / Z. Qu, F. Yu, X. Zhang, Y. Wang, J. Gao // Chem. Eng. J. – 2013. – Vol. 229. – P. 522–532.

60. Chang S. Shape-Dependent Interplay Between Oxygen Vacancies And Ag–CeO<sub>2</sub> Interaction In Ag/CeO<sub>2</sub> Catalysts And Their Influence On The Catalytic Activity / S. Chang, M. Li, Q. Hua, L. Zhang, Y. Ma, B. Ye, W. Huang // J. Catal. – 2012. – Vol. 293. – P.195–204.

61. Kayama. T. Nanostructured Ceria–Silver Synthesized In A One-Pot Redox Reaction Catalyzes Carbon Oxidation / T. Kayama, K. Yamazaki, H. Shinjoh // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. – P. 13154–13155.

62. Shimizu K. Study Of Active Sites And Mechanism For Soot Oxidation By Silver-Loaded
Ceria Catalyst / K. Shimizu, H. Kawachi, A. Satsuma // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2010.
Vol. 96 – P. 169–175.

63. Aneggi E. Soot Combustion Over Silver-Supported Catalysts / E. Aneggi, J. Llorca, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2009. – Vol. 91. – P. 489–498.

64. Lee C. Ag Supported On Electrospun Macro-Structure CeO<sub>2</sub> Fibrous Mats For Diesel Soot Oxidation / C. Lee, J. Park, Y.-G. Shul, H. Einaga, Y. Teraoka // Applied Catalysis. B. Environmental. –2015. – Vol. 174. – P. 185–192.

65. Machida M. On The Reasons For High Activity Of CeO<sub>2</sub> Catalyst For Soot Oxidation / M. Machida, Y. Murata, K. Kishikawa, D. Zhang, K. Ikeue // Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 4489–4494.

66. Yamazaki K. A Mechanistic Study On Soot Oxidation Over CeO<sub>2</sub>-Ag Catalyst With 'Rice-Ball' Morphology / K. Yamazaki, T. Kayama, F. Dong, H. Shinjoh // J. Catal. –2011. – Vol. 282. – P. 289–298.

67. Leng Q. Building Novel Ag/CeO<sub>2</sub> Heterostructure For Enhancing Photocatalytic Activity / Q. Leng, D. Yang, Q. Yang, C. Hu, Y. Kang, M. Wang, M. Hashim // Mater. Res. Bull. – 2015. – Vol. 65. – P. 266–272.

68. Li G. Nanoporous Ag–CeO<sub>2</sub> Ribbons Prepared By Chemical Dealloying And Their Electrocatalytic Properties / G. Li, F. Lu, X. Wei, X. Song, Z. Sun, Z. Yang, S. Yang // J. Mater. Chem. –2013. – Vol. 1. – P. 4974–4981.
69. Zhang X. Three-Dimensional Architecture Of Ag/CeO<sub>2</sub> Nanorod Composites Prepared By Dealloying And Their Electrocatalytic Performance / X. Zhang, G. Li, X. Song, S.Yang, Z. Sun // Rsc Adv. – 2017. – Vol. 7. – P. 32442–32451.

70. Imamura S. Combustion Activity Of Ag/CeO<sub>2</sub> Composite Catalyst / S. Imamura, H. Yamada, K. Utani // Applied Catalysis. A General. – 2000. – Vol. 192. – P. 221–226.

71. Fiorenza R. Au–Ag/CeO<sub>2</sub> And Au–Cu/CeO<sub>2</sub> Catalysts For Volatile Organic Compounds Oxidation And CO Preferential Oxidation / R. Fiorenza, C. Crisafulli, G.G. Condorelli, F. Lupo, S. Scirè // Catal. Lett. – 2015. – Vol. 145. – P. 1691–1702.

72. Wang L. Morphology-Dependent Bactericidal Activities Of Ag/CeO<sub>2</sub> Catalysts Against Escherichia Coli / L. Wang, H. He, Y. Yu, L. Sun, S. Liu, C. Zhang, L. He // J. Inorg. Biochem. – 2014. – Vol. 135. – P. 45–53.

73. Feio L.S.F. The Effect Of Ceria Content On The Properties Of Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts For Steam Reforming Of Methane / L.S.F. Feio, C.E. Hori, S. Damyanova et. al. // Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 316. – P. 107–116.

74. Jiang X. Synthesis Of Au–CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst Via Adsorbed-Layer Reactor Technique Combined With Alcohol-Thermal Treatment / X. Jiang, H. Deng // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 10883–10887.

75. Yu Q. Influence Of Calcination Temperature On The Performance Of Pd–Mn/SiO<sub>2</sub>– Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts For Ozone Decomposition / Q. Yu, H. Pan, M. Zhao et al. // Journal Of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 172, is. 2–3. –P. 631–634.

76. Beuhler R.J. Study Of The Partial Oxidation Of Methanol To Formaldehyde On A Polycrystalline Ag Foil / R.J. Beuhler, R.M. Rao, J. Hrbek, M.G. White // J. Phys. Chem. B. – 2001. – Vol. 105. – P. 5950–5956.

77. Mamontov G.V. Influence Of Phosphate Addition On Activity Of Ag And Cu Catalysts For Partial Oxidation Of Alcohols / G.V. Mamontov, O.V. Magaev, A.S. Knyazev, O.V. Vodyankina // Catal. Today. – 2013. – Vol. 203. – P. 122–126.

78. Zagaynov I.V. Perspective Intermediate Temperature Ceria Based Catalysts For CO Oxidation / I.V. Zagaynov, A.V. Naumkin, Y.V. Grigoriev // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2018. –Vol. 236. – P. 171–175.

79. Slavinskaya E.M. Transformation Of A Pt–CeO<sub>2</sub> Mechanical Mixture Of Pulsed-Laser-Ablated Nanoparticles To A Highly Active Catalyst For Carbon Monoxide Oxidation / E.M. Slavinskaya, A.I. Stadnichenko, V.V. Muravyov, T.Y. Kardash, E.A. Derevyannikova, V.I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, I.N. Lapin, V.A. Svetlichnyi, A.I. Boronin // Chemcatchem. – 2018. – Vol. 10. – P. 2232–2247.

80. Park Y. Thermal H<sub>2</sub>-Treatment Effects On CO/CO<sub>2</sub> Conversion Over Pd-Doped CeO<sub>2</sub> Comparison With Au And Ag-Doped CeO<sub>2</sub> / Y. Park, S.K. Kim, D. Pradhan, Y. Sohn // Reac. Kinet. Mech. Cat. -2014. - Vol. 113. - P. 85–100.

81. Park Y. Liquid-Phase Ethanol Oxidation And Gas-Phase CO Oxidation Reactions Over M Doped (M = Ag, Au, Pd, And Ni) And MM' Codoped CeO<sub>2</sub> Nanoparticles / Y. Park, Y. Na, Y. Pradhan, Y. Sohn // J. Catal. -2016. – Article Id 2176576.

82. Dutov V.V. Low-Temperature CO Oxidation Over Ag/SiO<sub>2</sub> Catalysts: Effect Of OH/Ag Ratio / V.V. Dutov, G.V. Mamontov, V.I. Zaikovskii, L.F. Liotta, O.V.Vodyankina // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2018. – Vol. 221. – P. 598-609.

83. Dutov V.V. The Effect Of Support Pretreatment On Activity Of Ag/SiO<sub>2</sub> Catalysts In Low-Temperature CO Oxidation / V.V. Dutov, G.V. Mamontov, V.I. Zaikovskii, O.V. Vodyankina // Catal. Today. – 2016. – Vol. 278. – P. 150-156.

84. Afanasev D.S. High Activity In CO Oxidation Of Ag Nanoparticles Supported On Fumed
Silica / D.S. Afanasev, O.A. Yakovina, N.I. Kuznetsova, A.S. Lisitsyn // Catal. Commun. – 2012. –
Vol. 22 – P. 43-47.

85. Liu H. Highly Active Mesostructured Silica Hosted Silver Catalysts For Co Oxidation Using The One-Pot Synthesis Approach / H. Liu, D. Ma, R.A. Blackley, W. Zhou, X. Bao // Chem. Commun. – 2008. – Vol. 0. – P. 2677-2679.

86. Mamontov G.V. Effect Of Transition Metal Oxide Additives On The Activity Of An Ag/SiO<sub>2</sub> Catalyst In Carbon Monoxide Oxidation / G.V. Mamontov, V.V. Dutov, V.I. Sobolev, O.V. Vodyankina // Kinet. Catal. – 2013. – Vol. 54, is. 4. – P. 487-491.

87. Zhang D. Shape-Controlled Synthesis And Catalytic Application Of Ceria Nanomaterials /
D. Zhang, X. Du, L. Shi, R. Gao // Dalton Trans. – 2012. – Vol. 41. – P. 14455-14475.

88. Mai H.-X. Shape-Selective Synthesis And Oxygen Storage Behavior Of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, And Nanocubes / H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109, № 51. – P. 24380-24385.

89. Wu Z. On The Structure Dependence Of CO Oxidation Over CeO<sub>2</sub> Nanocrystals With Well-Defined Surface Planes / Z. Wu, M. Li, S.H. Overbury // J. Catal. – 2012. – Vol. 285. – P. 61–73.

90. Kang Y. Studies Of The Catalytic Oxidation Of CO Over Ag/CeO<sub>2</sub> Catalyst / Y. Kang, M. Sun, A. Li // – Catal. Lett. – 2012. – Vol. 142. – P. 1498–1504.

91. Li G. Nanoporous CeO<sub>2</sub>-Ag Catalysts Prepared By Etching The CeO<sub>2</sub>/CuO/Ag<sub>2</sub>O Mixed Oxides For CO Oxidation / G. Li, X. Zhang, W. Feng, X. Fang, J. Liu // Corros. Sci. – 2018. – Vol. 134. – P. 140–148.

92. Liang X. Catalytically Stable And Active CeO<sub>2</sub> Mesoporous Spheres / X. Liang, J. Xiao, B. Chen, Y. Li // Inorg. Chem. – 2010. – Vol. 49, is. 18. – P. 8188–8190.

93. Li G. Noble Metal Nanoparticle@Metal Oxide Core/Yolk–Shell Nanostructures As Catalysts: Recent Progress And Perspective / G. Li, Z. Tang // Nanoscale. – 2014. – Vol. 6. – P. 3995–4011.

94. Wang Y. Recent Advances In Ordered Meso/Macroporous Metal Oxides For Heterogeneous Catalysis: A Review / Y. Wang, H. Arandiyan, J. Scott, A. Bagheri, H. Dai, R. Amal // J. Mater. Chem. A. – 2017. – Vol. 5. – P. 8825-8846.

95. Grabchenko M.V. Design of Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for oxidative dehydrogenation of ethanol: Control of Ag–CeO<sub>2</sub> interfacial interaction / M.V. Grabchenko, G.V. Mamontov, V.I. Zaikovskii, V. La Parola, L.F. Liotta, O.V. Vodyankina // Catalysis Today. – 2019. –Vol.333 – P. 2–9.

96. Grabchenko M.V. Effect of the Metal–Support Interaction in Ag/CeO<sub>2</sub> Catalysts on Their Activity in the Reaction of Ethanol Oxidation / M.V. Grabchenko, G.V. Mamontov, V.I. Zaikovskii, O.V. Vodyankina // Kinetics and Catalysis. – 2017. – Vol. 58, № 5. – P. 642–648.

97. Mitsudome T. Design Of A Silver-Cerium Dioxide Core-Shell Nanocomposite Catalyst For Chemoselective Reduction Reactions / T. Mitsudome, Y. Mikami, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda // Angew. Chem., Int. Ed. – 2012. – Vol. 51. – P. 136-139.

98. Zhou Q. Superior Photocatalytic Disinfection Effect Of Ag-3d Ordered Mesoporous Ceo<sub>2</sub> Under Visible Light / Q. Zhou, S. Ma, S. Zhan // Applied Catalysis. B. Environmental. –2018. – Vol. 224. – P. 27–37.

99. Stanmore B.R. The Oxidation Of Soot: A Review Of Experiments, Mechanisms And Models / B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 2247-2268.

100. Neyertz C.A. Potassium-Promoted Ce<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>2</sub> Monolithic Catalysts For Diesel Soot Combustion / C.A. Neyertz, E.D. Banus, E.E. Mir'O, C.A. Querini // Chem. Eng. J. – 2014. – Vol. 248. – P. 394–405.

101. Fino D. A Review On The Catalytic combustion Of Soot In Diesel Particulate Filters For Automotive Applications: From Powder Catalysts To Structured Reactors / D. Fino, S. Bensaid, M. Piumetti, N. Russo // Applied Catalysis. A. General. – 2016. – Vol. 509. – P. 75–96.

102. Neeft P.A. Catalysts For The Oxidation Of Soot From Diesel Exhaust Gases. I. An Exploratory Study / P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn // Applied Catalysis. B. Environmental. – 1996. – Vol. 8. – P. 57–78.

103. Kobayashi Y. Analyzing Loose Contact Oxidation Of Diesel Engine Soot And Ag/CeO<sub>2</sub> Catalyst Using Nonlinear Regression Analysis / Y. Kobayashi, R. Hikosaka // Bcrec –2017. – Vol. 12, № 1. – P. 14-23.

104. Piumetti M. Nanostructured Ceria-Based Catalysts For Soot Combustion: Investigations On The Surface Sensitivity / M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2015. – Vol.165. – P. 742–751.

105. Hernández-Giménez A.M. Diesel Soot Combustion Catalysts: Review Of Active Phases / A.M. Hernández-Giménez, D.L. Castelló, A. Bueno-López // Chem. Pap. – 2014. – Vol. 68, №. 9. – P. 1154–1168.

106. Shen Q. Facile Synthesis Of Catalytically Active CeO<sub>2</sub> For Soot Combustion / Q. Shen, M. Wu, H. Wang, C. He, Z. Hao, W. Wei, Y. Sun // Catal. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 5. – P. 1941-1952.

107. Gnanamani M.K. Dehydration Of 1,5-Pentanediol Over Na-Doped CeO<sub>2</sub> Catalysts / M.K. Gnanamani, G. Jacobs, M. Martinelli, W.D. Shafer, S.D. Hopps, G.A. Thomas, B.H. Davis // Chemcatchem. – 2018. – Vol. 10. – P. 1148 – 1154

108. Miceli P. CeO<sub>2</sub>-Based Catalysts With Engineered Morphologies For Soot Oxidation To Enhance Soot-Catalyst Contact / P. Miceli, S. Bensaid, N. Russo; D. Fino // Nanoscale Res. Lett. – 2014. – Vol. 9. – P. 254-264.

109. Guillén-Hurtado N. Catalytic Performances Of Ceria And Ceria-Zirconia Materials For The Combustion Of Diesel Soot Under  $NO_x/O_2$  And  $O_2$ . Importance Of The Cerium Precursor Salt / N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García // Applied Catalysis. A. General. – 2012. – Vol. 437–438. – P. 166–172.

110. Bensaid S. CeO<sub>2</sub> Catalysts With Fibrous Morphology For Soot Oxidation: The Importance Of The Soot-Catalyst Contact Conditions / S. Bensaid, N. Russo, D. Fino // Catal. Today. – 2013. – Vol. 216. – P. 57–63.

111. Atribak I. Comparison Of The Catalytic Activity Of  $Mo_2$  (M = Ti, Zr, Ce) For Soot Oxidation Under  $NO_x/O_2$  / I. Atribak, I. Such-Basáñez, A. Bueno-López, A. García-García // J. Catal. – 2007. – Vol. 250. – P. 75–84.

112. Zhang W. Soot Combustion Over Nanostructured Ceria With Different Morphologies / W. Zhang, X. Niu, L. Chen, F. Yuan, Y. Zhu // Sci. Rep. – 2016. –Vol. 6. –P. 29062.

113. Aneggi E. Shape-Dependent Activity Of Ceria In Soot Combustion / E. Aneggi, D.
Wiater, C. De Leitenburg, J. Llorca, A .Trovarelli // Acs Catal. – 2014. – Vol. 4, № 1. – P. 172-181.

114. Kaspar J. Use Of CeO<sub>2</sub>-Based Oxides In The Three-Way Catalysis / J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani // Catal. Today. – 1999. – Vol. 50. – P. 285-298.

115. Mukherjee D. CO And Soot Oxidation Activity Of Doped Ceria: Influence Of Dopants /
D. Mukherjee, B.G. Rao, B.M. Reddy // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2016. – Vol. 197. – P.
105-115.

116. Mukherjee D. Noble Metal-Free CeO<sub>2</sub>-Based Mixed Oxides For Co And Soot Oxidation /
D. Mukherjee, B.M. Reddy // Catal. Today. – 2018. – Vol. 309. – P. 227-235.

117. Kong D. Growth, Structure, And Stability Of Ag On CeO<sub>2</sub>(111): Synchrotron Radiation
Photoemission Studies / D. Kong, G. Wang, Y. Pan, S. Hu, J. Hou, H. Pan, C.T. Campbell, J. Zhu // J.
Phys. Chem. C. – 2011. – Vol.115, № 14. – P. 6715-6725.

118. Liu S. Ceria-Based Catalysts For Soot Oxidation: A Review / S. Liu, X. Wu, D. Weng, R. Ran // J. Rare Earth. – 2015. – Vol. 33. – P. 567–590.

119. Severin N. Rapid Trench Channeling Of Graphenes With Catalytic Silver Nanoparticles / N. Severin, S. Kirstein, I.M. Sokolov, J.P. Rabe // Nano Lett. – 2009. – Vol. 9. – P. 457–461.

120. Yamazaki K. The Remote Oxidation Of Soot Separated By Ash Deposits via Silver–Ceria Composite Catalysts / K. Yamazaki, Y. Sakakibara, F. Dong, H. Shinjoh – Applied Catalysis. A General. – 2014. – Vol. 476. – P. 113–120.

121. Liu S. Soot Oxidation Over CeO<sub>2</sub> And Ag/CeO<sub>2</sub>: Factors Determining The Catalyst Activity And Stability During Reaction / S. Liu, X. Wu, W. Liu, W. Chen, R. Ran, M. Li, D. Weng // J. Catal. – 2016. – Vol. 337. – P. 188–198.

122. Wu S. Soot Oxidation Over CeO<sub>2</sub> Or Ag/CeO<sub>2</sub>: Influences Of Bulk Oxygen Vacancies And Surface Oxygen Vacancies On Activity And Stability Of Catalyst / S. Wu, Y. Yang, C. Lu, Y. Ma, S. Yuan, G. Qian // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. – P. 2944-2951.

123. Piumetti M. Contact Dynamics For A Solid–Solid Reaction Mediated By Gas-Phase Oxygen: Study On The Soot Oxidation Over Ceria-Based Catalysts / M. Piumetti, B. Van Der Linden, M. Makkee, P. Miceli, D. Fino, N. Russo, S. Bensaid – Applied Catalysis. B. Environmental. – 2016. – Vol. 199. – P. 96–107.

124. Aneggi E. On The Role Of Lattice/Surface Oxygen In Ceria-Zirconia Catalysts For Diesel Soot Combustion / E. Aneggi, C. Leitenburg, A. Trovarelli // Catal. Today. –2012. – Vol. 181. – P. 108–115.

125. Bueno-López A. Diesel Soot Combustion Ceria Catalysts / A. Bueno-López // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2014. – Vol. 146. – P. 1–11.

126. Bueno-López A. Enhanced Soot Oxidation By Lattice Oxygen Via La<sup>3+</sup>-Doped CeO<sub>2</sub> / A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn // J. Catal. – 2005. – Vol. 230. – P. 237–248.

127.Shangguan W.F. Kinetics Of Soot–O<sub>2</sub>, Soot–No And Soot–O<sub>2</sub>–No Reactions Over Spinel-Type CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Catalyst / W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa // Applied Catalysis. B. Environmental. –1997. – Vol. 12. – P. 237-247.

128. Hosokawa S. Affinity Order Among Noble Metals And CeO<sub>2</sub> / S. Hosokawa, M. Taniguchi, K. Utani, H. Kanai, S. Imamura // Applied Catalysis A. General. – 2005. – Vol. 289. – P. 115–120.

129. Nagai Y. Sintering Inhibition Mechanism Of Platinum Supported On Ceria-Based Oxide And Pt-oxide–Support Interaction / Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto // J. Catal. – 2006. – Vol. 242. – P. 103–109.

130. Nagai Y. In Situ Observation Of Platinum Sintering On Ceria-Based Oxide For Auto exhaust Catalysts Using Turbo-XAS / Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Ikeda, N. Takagi, N. Hara, T. Tanabe, G. Guilera, S. Pascarelli, M.A. Newton, N. Takahashi, H. Shinjoh, S. Matsumoto // Catal. Today. – 2011. – Vol. 175. – P. 133–140.

131. Malhautier L. Kinetic Characterization Of Toluene Biodegradation By Rhodococcus Erythropolis: Towards A Rationale For Microflora Enhancement In Bioreactors Devoted To Air Treatment / L. Malhautier, G. Quijano, M. Avezac, J. Rocher, J.L. Fanlo // Chem. Eng. J. – 2014. – Vol. 247. – P. 199-204.

132. Li L. Surface Modification Of Coconut Shell Based Activated Carbon For The Improvement Of Hydrophobic VOC Removal / L. Li, S. Liu, J. Liu // J. Hazard. Mater. – 2011. – Vol. 192, № 2. – P. 683-690.

133. Thévenet F. Plasma–Catalyst Coupling For Volatile Organic Compound Removal And Indoor Air Treatment: A Review / F. Thévenet, L. Sivachandiran, O. Guaitella, C. Barakat, A. Rousseau // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – Vol. 47. – № 224011.

134. Destaillats H. Key Parameters Influencing The Performance Of Photocatalytic Oxidation
(PCO) Air Purification Under Realistic Indoor Conditions / H. Destaillats, M. Sleiman, D.P. Sullivan,
C. Jacquiod,; J. Sablayrolles, L. Molins // Applied Catalysis A. General. – 2012. – Vol.128. – P. 159-170.

135. Yuan M.H. Destruction Of Naphthalene Via Ozone-Catalytic Oxidation Process Over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst / M.H. Yuan, C.Y. Chang, J.L. Shie, C.C. Chang,; J. H. Chen, & W.T. Tsai // J. Hazard. Mater. – 2010. Vol. 175, № 1-3. – P. 809-815.

136. Liotta L.F. Catalytic Oxidation Of Volatile Organic Compounds On Supported Noble Metals. // Applied Catalysis. B. Environmental. –2010.– Vol. 100. – P. 403–412.

137. Everaert K. Catalytic Combustion Of Volatile Organic Compounds / K .Everaert, J. Baeyens // J. Hazard. Mater. – 2004. – Vol. 109, № 1-3. – P. 113-139.

138. Armor J.N. Environmental Catalysis // Applied Catalysis. B. Environmental. – 1992. – Vol. 1, № 4. – 221-256.

139. Spivey J.J. Complete Catalytic Oxidation Of Volatile Organics // Ind. Eng. Chem. Res. – 1987. – Vol. 26, №11. – P. 2165-2180.

140. Ordóñez S. Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on  $\gamma$ -alumina catalyst / S. Ordóñez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, F.V. Diez // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2002. – Vol. 38, No 2. – P. 139-149.

141. Huang H. Highly Dispersed And Active Supported Pt Nanoparticles For Gaseous Formaldehyde Oxidation: Influence Of Particle Size / H. Huang, P. Hu, H. Huang, J. Chen, X. Ye, D.Y. Leung // Chem. Eng. J. – 2014. – Vol. 252. – P. 320-326.

142. Huang S. Complete Oxidation Of O-Xylene Over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst At Low Temperature / S. Huang, C. Zhang, H. He // Catal. Today. – 2008. – Vol. 139, № 1-2. – P. 15-23.

143. Qi J. Facile Synthesis Of Core–Shell Au@CeO<sub>2</sub> Nanocomposites With Remarkably Enhanced Catalytic Activity For CO Oxidation / J. Qi, J. Chen, G. Li, S. Li, Y. Gao, Z. Tang // Energy Environ. Sci. – 2012. – Vol. 5, N. 10. – P. 8937-8941.

144. Hosseini M. Catalytic Performance Of Core–Shell And Alloy Pd–Au Nanoparticles For Total Oxidation Of VOC: The Effect Of Metal Deposition / M. Hosseini, T. Barakat, R. Cousin, A. Aboukaïs, B. L. Su, G. De Weireld, S. Siffert // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2012. – Vol. 111. – P. 218-224.

145. Xu R. Surface Structure Effects In Nanocrystal MnO<sub>2</sub> And Ag/MnO<sub>2</sub> Catalytic Oxidation Of CO / R. Xu, X. Wang, D. Wang, K. Zhou, Y. Li // J. Catal. – 2006. – Vol. 237, № 2. – P. 426-430.

146. Bai B. Comparison Of The Performance For Oxidation Of Formaldehyde On Nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2d-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, And 3d-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalysts / B. Bai, H. Arandiyan, J. Li // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2013. – Vol. 142. – P. 677-683.

147. Montini T. Fundamentals And Catalytic Applications Of CeO<sub>2</sub>-Based Materials / T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero // Chem. Rev. – 2016. – Vol. 116, № 10. – P. 5987–6041.

148. Hanafiah M.A.K.M. Monosodium Glutamate Functionalized Chitosan Beads For Adsorption Of Precious Cerium Ion / M.A.K.M. Hanafiah, Z.M. Hussin, N.F.M. Ariff, W.S.W. Ngah, S.C. Ibrahim // Adv. Mat. Res. – 2014. – Vol. 970. – P. 198-203.

149. Min C. K. Nanostructured Pt/MnO<sub>2</sub> Catalysts And Their Performance For Oxygen Reduction Reaction In Air Cathode Microbial Fuel Cell. 2014. (Doctoral Dissertation, Universiti Malaysia Pahang).

150. Abdel-Mageed A.M. Geometric And Electronic Structure Of Au On Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts
During The CO Oxidation: Deactivation By Reaction Induced Particle Growth / Abdel- A.M. Mageed,
G. Kučerová, A.A. El-Moemen, J. Bansmann, D. Widmann, R.J. Behm // Journal Of Physics:
Conference Series. – 2016. – Vol.712, № 1. – 012044.

151. Tan H. Support Morphology-Dependent Catalytic Activity Of Pd/CeO<sub>2</sub> For Formaldehyde Oxidation / H. Tan, J. Wang, S. Yu, K. Zhou // Environ. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 49, № 14. – P. 8675-8682.

152. Zhang J. Effect Of Support On The Activity Of Ag-Based Catalysts For Formaldehyde Oxidation / J. Zhang, Y. Li, Y. Zhang, M. Chen, L. Wang, C. Zhang, H. He // Sci. Rep. – 2015. – Vol. 5. – Article number 12950.

153. Li G. Highly Efficient Formaldehyde Elimination Over Meso-Structured M/CeO<sub>2</sub> (M= Pd, Pt, Au And Ag) Catalyst Under Ambient Conditions / G. Li, L. Li // Rsc Adv. – 2015. – Vol. 5, № 46. – P. 36428-36433.

154. Yu L. Ag Supported On CeO<sub>2</sub> With Different Morphologies For The Catalytic Oxidation Of HCHO / L. Yu, R. Peng, L. Chen, M. Fu, J. Wu, D. Ye // Chem. Eng. J. – 2018. – Vol. 334. – P. 2480-2487.

155. Imamura S. Oxidative Decomposition Of Formaldehyde On Silver-Cerium Composite Oxide Catalyst / S. Imamura, D. Uchihori, K. Utani, T. Ito // Catal. Lett. – 1994. – Vol. 24, № 3–4. – P. 377-384.

156. Benaissa S. New Nanosilver/Ceria Catalyst For Atmospheric Pollution Treatment / S. Benaissa, L. Chérif-Aouali, S. Siffert, A. Aboukais, R. Cousin & A. Bengueddach // Nano. –2015. – Vol. 10, № 03. – 1550043.

157. Aboukais A. A Comparative Study Of Cu, Ag And Au Doped CeO<sub>2</sub> In The Total Oxidation Of Volatile Organic Compounds (VOCs) / A. Aboukais, M. Skaf, S. Hany, R. Cousin, S. Aouad, M. Labaki, E. Abi-Aad // Mater. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 177. – P. 570-576.

158. Liu M. Study Of Ag/CeO<sub>2</sub> Catalysts For Naphthalene Oxidation: Balancing The Oxygen Availability And Oxygen Regeneration Capacity / M. Liu, X. Wu, S. Liu, Y. Gao, Z. Chen, Y. Ma, D. Weng // Applied Catalysis. B. Environmental. – 2017. – Vol. 219. – P. 231-240.

159. Guan Y. Selective Oxidation Of Ethanol To Acetaldehyde By Au-Ir Catalysts / Y. Guan, E.J.M. Hensen. // Journal Of Catalysis. – 2013. – Vol.305. – P. 135–145

160. Koltunov K.Yu. Selective Gas-Phase Oxidation Of Ethanol By Molecular Oxygen Over
Oxide And Gold-Containing Catalysts / K.Yu. Koltunov, V.I. Sobolev // Catalysis In Industry. – 2012.
– Vol. 4, № 4. – P. 247–252.

161. Takei T. Synthesis Of Acetoaldehyde, Acetic Acid, And Others By The Dehydrogenation And Oxidation Of Ethanol / T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta // Catal. Surv. Asia. – 2011. – Vol. 15. – P. 80–88.

162. Freitas I.C. The Effect Of Ag In The Cu/ZrO<sub>2</sub> Performance For The Ethanol Conversion / I.C. Freitas, J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, C.M.P. Marques // Top. Catal. – 2016. – Vol. 59. – P. 357-365.

163. Scalbert J. Ethanol Condensation To Butanol At High Temperatures Over A Basic Heterogeneous Catalyst: How Relevant Is Acetaldehyde Self-Aldolization? / J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, R. Jacquot, D. Morvan, F. Meunier // Journal Of Catalysis. – 2014. – Vol. 311. – P. 28–32.

164. Ogo S. Selective Synthesis Of 1-Butanol From Ethanol Over Strontium Phosphate Hydroxyapatite Catalysts / S. Ogo, A. Onda, K. Yanagisawa // Applied Catalysis A: General. – 2011. – Vol. 402. – P. 188–195.

165. Kozlowski J.T. Sodium Modification Of Zirconia Catalysts For Ethanol Coupling To 1-Butanol / J.T. Kozlowski, R.J. Davis // Journal Of Energy Chemistry. – 2013. – Vol. 22 – P. 58–64.

166. Tsuchida T. Reaction Of Ethanol Over Hydroxyapatite Affected By Ca/P Ratio Of Catalyst / T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda // Journal Of Catalysis. – 2008. – Vol. 259. – P. 183–189.

167. Sun J. Direct Conversion Of Bio-Ethanol To Isobutene On Nanosized  $Zn_xZr_yO_z$  Mixed Oxides With Balanced Acid-Base Sites / J. Sun, K. Zhu, F. Gao, C. Wang, J. Liu, C.H.F. Peden, Y. Wang // Journal Of American Chemical Society. – 2011. – Vol.133. – P. 11096–11099.

168. Sushkevich V.L. Design Of A Metal-Promoted Oxide Catalyst For The Selective Synthesis Of Butadiene From Ethanol / V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, V.V. Ordomsky, E. Taarning. // Chemsuschem. – 2014. – Vol. 7. – P. 2527–2536.

169. Rodrigues C.P. Chemicals From Ethanol-The Acetone One-Pot Synthesis / C.P Rodrigues,
P.C. Zonetti, C.G. Silva, A.B. Gaspar, L.G. Appel // Applied Catalysis A: General. – 2013. – Vol. 458.
– P. 111–118.

170. De Lima A.F.F The first Step of the Propylene Generation from Renewable Raw Material: Acetone From Ethanol Employing CeO<sub>2</sub> Doped By Ag / A.F.F. De Lima, P.C. Zonetti, C. P. Rodrigues, L.G. Appel // Catalysis Today. – 2016. – Vol. 279. – P. 252–259.

171. He Z. Intrinsic Properties Of Active Sites For Hydrogen Production From Alcohols Without Coke Formation / Z. He, X. Wang // Journal Of Energy Chemistry. – 2013. – Vol. 22. – P. 436-445.

172. Rintramee K. Ethanol Adsorption And Oxidation On Bimetallic Catalysts Containing Platinum And Base Metal Oxide Supported On MCM-41 / K. Rintramee, K. Föttinger, G. Rupprechter, J. Wittayakun // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – Vol. 115 – 116. – P. 225-235.

173. Santacesaria E. Oxidative Dehydrogenation Of Ethanol To Acetaldehyde On V<sub>2</sub>0<sub>5</sub>/Tio<sub>2</sub>Sio<sub>2</sub> Catalysts Obtained By Grafting Vanadium And Titanium Alkoxides On Silica / E. Santacesaria,
A. Sorrentino, R.Tesser, M. Di Serio, A. Ruggiero // Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical. –
2003. – Vol. 204–205. P. 617–627.

174. Tesser R. Kinetics Of The Oxidative Dehydrogenation Of Ethanol To Acetaldehyde On  $V_2O_5/TiO_2$ -SiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared By Grafting / R. Tesser, V. Maradei, M. Di Serio, E. Santacesaria // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – Vol. 43. – P. 1623-1633.

175. Nair H. Mechanistic Insights Into The Formation Of Acetaldehyde And Diethyl Ether From Ethanol Over Supported  $VO_x$ ,  $MoO_x$ , And  $WO_x$  Catalysts / H. Nair, J.E. Gatt, J.T. Miller, C.D. Baertsch // Journal Of Catalysis. – 2011. – Vol. 279. – P. 144–154.

176. Брайловский С.М., Темкин О.Н., Трофимова И.В. Окисление Спиртов На Металлах Подгруппы Меди // Проблемы Кинетики И Катализа. – 1985. – Т. 19. – С.146 – 175.

177. Chang F.-W. Ethanol Dehydrogenation Over Copper Catalysts On Rice Husk Ash Prepared By Ion Exchange / F.-W. Chang, H.-C. Yang, L. Selva Roselin, W.-Y. Kuo // Applied Catalysis A: General. – 2006. – Vol. 304. – P. 30–39.

178. Sobolev V.I. Low Temperature Gas-Phase Oxidation Of Ethanol Over Au/TiO<sub>2</sub> / V.I. Sobolev, K. Yu. Koltunov, O.A. Simakova, A.R. Leino, D. Yu. Murzinc // Applied Catalysis A: General. – 2012. – Vol. 433–43. – P. 488–495.

179. Guan Y. Ethanol Dehydrogenation By Gold Catalysts: The Effect Of The Gold Particle
Size And The Presence Of Oxygen / Y. Guan, E.J.M. Hensen // Applied Catalysis A: General. – 2009.
– Vol. 361. – P. 49–56.

180. Shimizu K. Oxidant-Free Dehydrogenation Of Alcohols Heterogeneously Catalyzed By Cooperation Of Silver Clusters And Acid–Base Sites On Alumina / K. Shimizu, K. Sugino, K. Sawabe, A. Satsuma // Chem. Eur. J. – 2009. – Vol. 15. – P. 2341-2351.

181. Shimizu K. Silver Cluster Catalysts for Green Organic Synthesis / K. Shimizu, A. Satsuma // J. Jpn. Petrol. Inst. – 2011. – Vol. 54, is. 6. – P. 347–360.

182. Janlamool J. Oxidative dehydrogenation of ethanol over AgLi–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing different phases of alumina / J. Janlamool, B. Jongsomjit // Catal. Commun. –2015. –Vol. 70. – P. 49–52.

183. Дутов В.В. Влияние Гидротермальной Обработки На Структуру Силикагеля / В.В. Дутов, Г.В. Мамонтов, О.В. Водянкина // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – С. 21–26.

184. Izaak T.I. Macroporous monolithic materials: synthesis, properties and application / T.I. Izaak, O.V. Vodyankina // Russ. Chem. Rev. – 2009. – Vol. 78. – P. 77–88.

185. Markcot P. Influence of the redox properties of ceria on the preparation of three-way automotive platinum—rhodium/ alumina—ceria catalysts / P. Markcot, L. Pirault, G. Mabilon, M. Prigent, J. Barbier // Applied Catalysis B: Environmental. – 1994. – Vol. 5. – P. 57-69.

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

187. Бокий Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий. – М.: Наука, 1971. – 400 с.

188. Burroghs P. Satellite Structure In The X-Ray Photoelectron Spectra Of Some Binary And Mixed Oxides Of Lanthanum And Cerium / P. Burroghs, A. Hammett, A.F. Archard, G. Thornton // J. Chem. Soc. Trans. –1976. – P. 1686-1698.

189. Preisler E.J. Stability Of Cerium Oxide On Silicon Studied By X-Ray Photoelectron Spectroscopy / E.J. Preisler, O.J. Marsh, R.A. Beach, T.C. Mcgill // J Vac. Sci. Technol. B. –2001. – Vol.19. – P. 1611-1618.

190. Naumkin A.V. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 [Электронный pecypc] / A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom and C.J. Powell – Web Version Https://Srdata.Nist.Gov/Xps/ (дата обращения: 04.11.2018).

191. Barrie A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectra Of Silver / A. Barrie, N. Christensen // Phys. Rev. B 1976. – Vol.14. – P. 2442-2446.

192. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (ed. J. Chastain), Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, United States of America, 1992, ISBN 0-9627026-2-5.

193. Kaushik V.K. XPS Core Level Spectra And Auger Parameters For Some Silver Compounds / V.K. Kaushik // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. – 1991. – Vol. 56. – P. 273–277.

194. Wertheim G. K. Cluster Growth And Core-Electron Binding Energies In Supported Metal Clusters / G.K. Wertheim And S.B. Dicenzo // Phys. Rev. B. –1988. – Vol. 37. – P. 844-847.

195. Mason M.G. Electronic Structure Of Supported Small Metal Clusters / M.G. Mason // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 27. – P. 748-762.

196. S. Zhang Strong Electronic Metal-Support Interaction Of Pt/CeO<sub>2</sub> Enables Efficient And Selective Hydrogenation Of Quinolines At Room Temperature / S. Zhang, Z. Xia, T. Ni, Z. Zhang, Y. Ma, Y. Qu // J. Catal. – 2018. – Vol. 359. – P.101–111.

197. Yang F. Efficient Ag/CeO<sub>2</sub> Catalysts For CO Oxidation Prepared With Microwave-Assisted Biosynthesis / F. Yang, J. Huang, T. Odoom-Wubah, Y. Hong, M. Du, D. Sun, L. Jia, Q. Li // Chem. Eng. J. – 2015. – Vol. 269. – P. 105-112.

198. Habibi M. Preparation And Characterization Of Nanocomposite ZnO–Ag Thin Film Containing Nano-Sized Ag Particles: Influence Of Preheating, Annealing Temperature And Silver Content On Characteristics / M. Habib, R. Sheibani // J. Sol–Gel Sci. Technol. – 2010. –Vol. 54. – P. 195-202.

199. Ferraria A.M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Silver Salts Revisited / A.M. Ferraria, A.P. Carapeto, A.M. Botelho Do Rego // Vacuum. – 2012. – Vol. 86. – P. 1988-1921.

200. G.I.N. Waterhouse Interaction Of A Polycrystalline Silver Powder With Ozone / G.I.N. Waterhouse, G.A. Bowmaker, J.B. Metson // Surf. Interface Anal. – 2002. – Vol.33. – P. 401–409.

201. Kibis L.S. Interface Interactions And CO Oxidation Activity Of Ag/CeO<sub>2</sub> Catalysts: A New Approach Using Model Catalytic Systems / L.S. Kibis, D.A. Svintsitskiy, T. Yu. Kardash, E.M. Slavinskaya, E. Yu. Gotovtseva, V.A. Svetlichnyi, A.I. Boronin // Applied Catalysis A: General. – 2019. – Vol. 570. – P. 51-61.

202. Wang X. Synthesis And Shape-Dependent Catalytic Properties Of CeO<sub>2</sub> Nanocubes And Truncated Octahedra / X. Wang, Z. Jiang, B. Zheng, Z. Xie And L. Zheng // CrystEngComm. – 2012. – Vol.14. – P. 7579–7582.

203. Liu S. Soot Oxidation Over CeO<sub>2</sub> And Ag/CeO<sub>2</sub>: Factors Determining The Catalyst Activity And Stability During Reaction / S. Liu, X. Wu, W. Liu, W. Chen, R. Ran, M. Li, D. Weng // J. Catal. – 2016. – Vol. 337. – P. 188-198.

204. Wu Z. Catalysis By Materials With Well-Defined Structures / Z. Wu, S.H. Overbury – 2015. – P. 44–45.

205. Reddy B.M. Structural Characterization And Dehydration Activity Of  $CeO_2$ -SiO<sub>2</sub> And  $CeO_2$ -ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides Prepared By A Rapid Microwave-Assisted Combustion Synthesis Method / B.M. Reddy, G.K. Reddy, And L. Katta // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2010. – Vol. 319. – P. 52–57.

206. Deshpande S. Size Dependency Variation In Lattice Parameter And Valency States In Nanocrystalline Cerium Oxide / S. Deshpande, S. Patil, S. Kuchibhatla, S. Seal // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P.133113-1 – 133113-3.

207. López J.M. The Prevalence Of Surface Oxygen Vacancies Over The Mobility Of Bulk Oxygen In Nanostructured Ceria For The Total Toluene Oxidation / J.M. López, A.L. Gilbank, T. García, B. Solsona, S. Agouram, L. Torrente-Murciano // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Vol. 174–175. – P. 403–412. 208. Wu Z.L. Probing Defect Sites On Ceo<sub>2</sub> Nanocrystals With Well-Defined Surface Planes By Raman Spectroscopy And O<sub>2</sub> Adsorption / Z.L. Wu, M.J. Li, J. Howe, H.M. Meyer, S.H. Overbury // Langmuir. – 2010. – Vol. 26. – P.16595-16606.

209. Guzman J. Spectroscopic Evidence For The Supply Of Reactive Oxygen During CO Oxidation Catalyzed By Gold Supported On Nanocrystalline  $CeO_2$  / J. Guzman, S. Carrettin, A. Corma // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol.127. – P. 3286–3287.

210. Pushkarev V.V. Probing Defect Sites On The CeO<sub>2</sub> Surface With Dioxygen / V.V. Pushkarev, V.I. Kovalchuk And J.L. D'itri // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – P. 5341–5348.

211. Wang H. Activation And Deactivation Of Ag/CeO<sub>2</sub> During Soot Oxidation: Influences Of Interfacial Ceria Reduction / H. Wang, S. Liu, Z. Zhao, X. Zou, M. Liu, W. Liu, X. Wu And D. Weng // Catal.Sci.Technol. – 2017. – Vol. 7. – P. 2129–2139.

212. Naganuma T. Stability Of The Ce<sup>3+</sup>Valence State In Cerium Oxide Nanoparticle Layers /
T. Naganuma, E. Traversa // Nanoscale. – 2012. – Vol. 4. – P. 4950–4953.

213. Tok A.I.Y. Hydrothermal Synthesis And Characterization Of Rare Earth Doped Ceria Nanoparticles / A.I.Y. Tok, S.W. Du, F.Y.C. Boey, W.K. Chong // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. –Vol. 466. – P. 223–229.

214. Trovarelli A. Catalytic Properties Of Ceria And CeO<sub>2</sub>-Containing Materials / A. Trovarelli // Catal. Rev. – 1996. – Vol. 38. – P. 439–520.

215. Krishna K. Potential Rare Earth Modified  $CeO_2$  Catalysts For Soot Oxidation: I. Characterisation And Catalytic Activity With  $O_2$  / K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J. Moulijn // Applied Catalysis B: Environmental. – 2007. – Vol. 75. – P. 189–200.

216. Qu Z. Restructuring And Redispersion Of Silver On SiO<sub>2</sub> Under Oxidizing/Reducing Atmospheres And Its Activity Toward Co Oxidation / Z. Qu, W. Huang, M. Cheng, And X. Bao // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol.109. – P. 15842–15848.

217. Zhang R. Control Synthesis Of CeO<sub>2</sub> Nanomaterials Supported Gold For Catalytic Oxidation Of Carbon Monoxide / R. Zhang, K. Lu, L. Zong, S. Tong, X. Wang, J. Zhou, Z.-H. Lu, G. Feng // J. Mol. Catal. – 2017. – Vol. 442. – P. 173–180.

218. Wu K. Pt-Embedded-CeO<sub>2</sub> Hollow Spheres For Enhancing CO Oxidation Performance / K. Wu, L. Zhou, C.-J. Ji, L.-D. Sun And C.-H. Yan // Mater. Chem. Front. – 2017. – Vol. 1. – P. 1754-1763.

219. Fino D. The Role Of Suprafacial Oxygen In Some Perovskites For The Catalytic Combustion Of Soot / D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia // J. Catal. – 2003. – Vol. 217. – P. 367–375.

220. Liotta L.F. Total Oxidation Of Propene At Low Temperature Over  $Co_3O_4$ -CeO<sub>2</sub> Mixed Oxides: Role Of Surface Oxygen Vacancies And Bulk Oxygen Mobility In The Catalytic Activity, M. Ousmane / L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Marcì, L. Retailleau, A.Giroir-Fendler // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol. 347. – P. 81–88.

221. Aliotta C. Ceria-Based Electrolytes Prepared By Solution Combustion Synthesis: The Role Of Fuel On The Materials Properties / C. Aliotta, L.F. Liotta, V. La Parola, A. Martorana, E.N.S Muccillo, R. Muccillo, F. Deganello // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol.197. – P. 14–22.

222. Mullins D. R. The surface chemistry of cerium oxide // Surf. Sci. Rep. – 2015. Vol. 70, is. 1. – P. 42–85.

223. Mitsudome T. Supported Gold and Silver Nanoparticles for Catalytic Deoxygenation of Epoxides into Alkenes / T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda // Angew Chem. – 2010. – Vol. 122. – P. 5677– 5680.

224. Mikami Y. Highly Chemoselective Reduction of Nitroaromatic Compounds Using a Hydrotalcite-supported Silver-nanoparticle Catalyst under a CO Atmosphere / Y. Mikami, A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda // Chem. Lett. – 2010. –Vol. 39. – P. 223–225.

225. Vayssilov G. N. Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles / G. N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G. P. Petrova, N. Tsud, T. Skála, A. Bruix, F. Illas, K.C. Prince, V. Matolín, K.M. Neyman, J. Libuda // Nat Mater. – 2011. – Vol. 10. – P. 310–315.

226. Mea G.B.D. Tuning The Oxygen Vacancy Population Of Cerium Oxide ( $CeO_{2-X}$ , 0 < X < 0.5) Nanoparticles / G. B. D. Mea, L.P. Matte, A.S. Thill , F. O. Lobato, E. V. Benvenutti, L. T. Arenas, A. Jürgensen, R. Hergenröder, F. Poletto, F. Bernardi // Appl. Surf. Sci. – 2017. – Vol. 422. – P.1102–1112.

227. Bulfin B. Analytical Model Of CeO<sub>2</sub> Oxidation And Reduction / B. Bulfin, A.J. Lowe, K.A. Keogh, B.E. Murphy, O. LüBben, S.A. Krasnikov, And I.V. Shvets // J. Phys. Chem. C – 2013. – Vol.117. – P. 24129–24137.

228. Corro G. Electronic State Of Silver In Ag/SiO<sub>2</sub> And Ag/ZnO Catalysts And Its Effect On Diesel Particulate Matter Oxidation: An XPS Study / G. Corro, E. Vidal, S. Cebada, U. Palc, F. Banuelos, D. Vargas, E. Guilleminot // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Vol. 216. – P. 1–10.

229. Wu S. Soot Oxidation Over CeO<sub>2</sub> Or Ag/CeO<sub>2</sub>: Influences Of Bulk Oxygen Vacancies And Surface Oxygen Vacancies On Activity And Stability Of The Catalyst / S. Wu, Y. Yang, C. Lu, Y. Ma, S. Yuan, G. Qian // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. – P. 2944–2951.

230. Yao H.C. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage / H.C. Yao, Y.F. Yu. Yao // J. Catal. – 1984. – Vol. 86. – P. 254–265.

231. Zhu H.  $Pd/CeO_2$ -TiO<sub>2</sub> catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H<sub>2</sub> and CO as reducing agents / H. Zhu, Z. Qin, W. Shan, W. Shen, J. Wang // J. Catal. – 2004. – Vol. 225. – P. 267–277.

232. Bi H. Annealing-induced reversible change in optical absorption of Ag nanoparticles / H. Bi, W. Cai, L. Zhang // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81, is. 27. – P. 5222 – 5224.

233. Bensalem A. Preparation And Characterization Of Highly Dispersed Silica-Supported Ceria / A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, M. Delamar, G. Bugli // Applied Catalysis A. – 1995. – Vol. 121. – P. 81-93.

234. Spassova I. Catalytic Reduction Of No With Decomposed Methanol On Alumina-Supported Mn–Ce Catalysts / I. Spassova, T. Tsontcheva, N. Velichkova, M. Khristova, D. Nihtianova // Colloid Inteerface Sci. – 2012. – Vol. 374. – P. 267-277.

235. Evanoff D.D. Jr. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays / D.D. Jr. Evanoff, G. Chumanov // Chemphyschem. – 2005. – Vol. 6. – P. 1221–1231.

236. Bondarchuk I.S. Role of PdAg interface in Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts in low-temperature oxidation of carbon monoxide / I.S. Bondarchuk, G.V. Mamontov // Kinet. Catal. – 2015. – Vol. 56. – P. 379–385.

237. Sobolev V.I. MoVNbTe Mixed Oxides as Efficient Catalyst for Selective Oxidation of Ethanol to Acetic Acid / V.I. Sobolev, K.Yu. Koltunov // Chemcatchem. – 2011. – Vol. 3. – P. 1143–1145.

238. Shields J. E. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density / J. E. Shields, S. Lowell, M.A. Thomas, M. Thommes // Kluwer Academic Publisher: (Boston, MA: USA). – 2004. – P. 43–45.

239. Alothman Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials / Z.A. Alothman // Materials. – 2012. – Vol. 5. – P. 2874–2902.

240. Hennings U. Stability of rhodium catalysts supported on gadolinium doped ceria under steam reforming conditions / U. Hennings, R. Reimert // Applied Catalysis A. – 2008. – Vol. 337. – P. 1–9.

241. Mamontov G.V. Reversible oxidation/reduction of silver supported on silica aerogel: Influence of the addition of phosphate / G.V. Mamontov, T.I. Izaak, O.V. Magaev, A.S. Knyazev, O.V. Vodyankina // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2011. –Vol. 85, № 9. – P. 1540–1545.

242. Venezia A.M. Relationship between Structure and CO Oxidation Activity of Ceria-Supported Gold Catalysts / A.M. Venezia, G. Pantaleo, A. Longo, G. Di Carlo, M. Pia Casaletto, F. Leonarda Liotta, And G. Deganello // J. Phys. Chem., B. – 2005. – Vol.109. – P. 2821–2827.

243. Wang R. Effect of ceria morphology on the catalytic activity of Ru/ceria for the dehydrogenation of ammonia borane / R. Wang, Y. Wang, M. Ren, G. Sun, D. Gao, Y.R.C. Chong, X. Li, G. Chen // Int. J. Hydrogen Energy – 2017. Vol. 42. – P. 6757–6764.

244. Humbert B. Origin of the Raman bands,  $D_1$  and  $D_2$ , in high surface area and vitreous silicas / B. Humbert, A. Burneau, J.P. Gallas And J.C. Lavalley // J. Non-Cryst. Solids – 1992. Vol. 143. – P. 75–83.

245. Puigdollers A.R. Increasing Oxide Reducibility: The Role of Metal/Oxide Interfaces in the Formation of Oxygen Vacancies / A.R. Puigdollers, P. Schlexer, S. Tosoni, And G. Pacchioni // Acs Catal. – 2017. – Vol. 7. – P. 6493–6513.

246. Gao Y. Study of Ag/Ce<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> nanocubes as soot oxidation catalysts for gasoline particulate filters: Balancing catalyst activity and stability by Nd doping / Y. Gao, A. Duan, S. Liu, X. Wu, W. Liu, M. Li, S. Chen, X. Wang, D. Weng // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Vol. 203. – P. 116–126.

247. Hu S. Ag Nanoparticles on Reducible CeO<sub>2</sub>(111) Thin Films: Effect of Thickness and Stoichiometry of Ceria / S. Hu, Y. Wang, W. Wang, Y. Han, Q. Fan, X. Feng, Q. Xu, J. Zhu // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119. – P. 3579–3588.

248. Mitsudome T. Core-Shell Ag np @CeO<sub>2</sub> Nanocomposite Catalyst For Highly Chemoselective Reductions Of Unsaturated Aldehydes / T. Mitsudome, Y. Mikami, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jisukawa, K. Kaneda // Chem. Eur. J. – 2013. – Vol. 19. – P. 5255–5258.