### КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

# «*Ex-situ* исследование методом РФЭС redox процессов на поверхности катализатора низкотемпературного окисления СО Pd/CeO<sub>2</sub>»

#### Гуляев Роман Владимирович

#### Введение

Комплексное физико-химическое исследование процессов низкотемпературного окисления (HTO) представляет большой интерес как с точки зрения накопления фундаментальных знаний для понимания механизмов каталитического окисления, так и последующего преломления этих знаний на прикладные задачи экологической очистки вредных газов. Одними из самых перспективных катализаторов НТО являются палладиевые катализаторы, нанесенные на носители, в состав которых входит оксид церия. На данный момент времени наиболее острыми проблемами в изучении этих катализаторов являются установление природы активных центров, а также исследование RedOx процессов, протекающих на поверхности палладий-церийоксидных катализаторов. Наиболее ценную информацию в этом отношении может дать применение метода РФЭС при исследовании катализаторов НТО на различных этапах воздействия как реакционной смеси СО +О<sub>2</sub>, так и регентов О<sub>2</sub>, СО. Однако специфика использования метода РФЭС предполагает возможное изменение состояния поверхности катализаторов, приготовленных обычными методами "растворной" химии, при их переносе через атмосферу в камеру спектрометра (режим "реактор-спектрометр"). В связи с этим при применении режима "реакторспектрометр" имеет место проблема соответствия результатов кинетических исследований активности, полученных в кинетической установке, и электронного состояния поверхности исследуемых катализаторов, определяемых в электронном спектрометре в условиях вакуума.

## Цели, задачи и предполагаемые подходы к решению задач, приводимые ниже взяты из заявки на участие в конкурсе МПП 2009 без изменений.

#### Цель работы

Целью настоящей работы является получение в режиме *ex-situ* комплексной информации о связи электронных состояний активного компонента и носителя с активностью катализатора, что имеет первостепенное значение при построении моделей активных центров и каталитической схемы процессов HTO.

#### Основные задачи

I. Исследование 5% Pd/CeO<sub>2</sub> катализатора НТО методом РФЭС при различных температурах восстановления в СО и последующего реокисления в кислороде. Регистрация фотоэлектронных спектров палладия, церия и кислорода для установления электронных состояний компонентов поверхности в ходе RedOx обработок.

II. Приготовление модельного катализатора Pd/CeO<sub>2</sub> методом вакуумного напыления церия и палладия на инертную подложку и применения плазменных обработок в O<sub>2</sub>. Исследование данного модельного катализатора на различных этапах восстановления в CO и водороде и последующего реокисления в O<sub>2</sub>.

III. Сопоставление *ex-situ* данных, полученных для модельного и "растворного" катализатора с результатами предыдущих исследований, проводимых в режиме *"реактор-спектрометр"*.

#### Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований).

*I. Этап исследования ''растворного'' катализатора* 5% Pd/CeO<sub>2</sub>, приготовленного методом пропитки, включает в себя нанесение порошка катализатора на мелкую никелевую сетку с применением спиртовой суспензии. Данный способ позволяет организовать

равномерное распределение катализатора, никелевая сетка позволяет производить нагревание до температур порядка 800°С. Исследования будут проведены step-by-step восстановлением в СО при различных температурах с промежуточной откачкой газа и регистрацией РФЭ - спектров. При достижении температуры  $230^{\circ}$ С (температура начала взаимодействия кислорода CeO<sub>2</sub> c CO), катализатор будет подвергнут аналогичному step-by-step реокислению в кислороде до конечной температуры  $230^{\circ}$ С с фиксацией РФЭ-спектров.

**II. Этап синтеза модельного катализатора** включает в себя последовательное вакуумное напыление двух металлов – церия и палладия на окисленную алюминиевую пленку с последующим применением либо плазменной обработки в кислороде для формирования контакта Pd-CeO<sub>2</sub>, либо, наоборот, нагревание в вакууме для сплавления напыленных металлов и последующая обработка в кислороде. Оба подхода должны дать модельный катализатор, по параметрам близкий к катализаторам, приготовленным методом пропитки. Далее с полученным модельным катализатором планируется провести эксперименты, аналогичные проведенным с пропиточным катализатором. Таким образом, будут получены модельные катализаторы, с помощью которых возможно детальное изучение всех особенностей протекания каталитической реакции окисления СО. Можно полагать, что полученная таким образом информация может быть распространена на действие реальных "растворных" катализаторов.

*III. Сопоставление данных, полученных для модельного и "растворного"* катализаторов, исследованных *ex-situ* позволит понять применимость методов получения модельных катализаторов для исследования "растворных". Сопоставление подхода *ex-situ* с проведенными ранее исследованиями в режиме *"реактор – спектрометр"* позволит получить общую картину механизмов НТО.

#### Изменения, внесенные в проект в процессе его выполнения.

Этап №II – синтеза катализатора Pd/CeO<sub>2</sub> в режиме *in-situ* непосредственно в камере обработки спектрометра VG ESCALAB HP подвергся изменению. По причине временного отсутствия возможности реализовать методику вакуумного напыления металлических церия и палладия на инертную подложку, катализатор был синтезирован из смеси нитратов церия и палладия: Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> прокаливанием в кислороде.

#### Полученные результаты (степень выполнения проекта)

#### I. Этап исследования "растворного" катализатора

По первому этапу проекта были проведены эксперименты по исследованию в режиме *ex-situ* катализатора 5%Pd/CeO<sub>2</sub>, приготовленного методом пропитки. Подход к исследованию состоял в нанесении приготовленного катализатора на никелевую сетку для реализации возможности нагрева. Далее образец был помещен в камеру предварительной обработки спектрометра VG ESCALAB HP, где был вакуумирован. Дальнейшие манипуляции состояли в прогреве образца в атмосфере кислорода при давлении P = 1 торр до температуры  $T = 450^{\circ}$ C и охлаждении до комнатной температуры так же в кислороде. Данные действия были аналогичны тренировке образцов катализаторов в кислороде перед проведением кинетических экспериментов в каталитическом реакторе. Т.о. была получена чистая каталитическая поверхность, пригодная для проведения исследований методом  $P\Phi$ ЭС с исключением влияния постороннего воздействия (перенос через атмосферу от реактора к спектрометру).

Эксперимент состоял в обработке подготовленного катализатора как в СО, так и в кислороде при различных температурах с промежуточной откачкой и фиксацией РФЭ – спектров поверхности. Детальные параметры эксперимента приведены в табл. 1.

№ спектра	Операция	Параметры
1	Тренировка в	О <sub>2</sub> (Р = 1 торр)
	кислороде	Нагр. до $T = 450^{\circ}$ С, охл. до RT, откачка
2		СО (Р = 1 торр)
		RT выдержка 30 мин, откачка
3		СО (Р = 1 торр)
	Восстановление в СО	Нагр. до $T = 50^{\circ}$ С, выдержка 30 мин, охл. до RT, откачка
4		СО (Р = 1 торр)
		Нагр. до T = 120°C, выдержка 30 мин, охл. до RT, откачка
5		СО (Р = 1 торр)
		Нагр. до T = 230°C, выдержка 30 мин, охл. до RT, откачка
6		$O_2 (P = 1 \text{ ropp})$
		Нагр. до T = 90°C, выдержка 30 мин, охл. до RT, откачка
7	Реокисление в	О <sub>2</sub> (P = 1 торр)
	кислороде	Нагр. до T = 280°C, выдержка 30 мин, охл. до RT, откачка
8		$O_2 (P = 1 \text{ ropp})$
		Нагр. до T = 450°C, выдержка 30 мин, охл. до RT, откачка
RT – комнатная температура, определяемая температурой охлаждающей воды (18±1 °C).		
Спектры РФЭС были получены после каждой из обработок путем откачки камеры обработки и		
перемещения образца в камеру анализатора спектрометра.		

Табл. 1. Параметры проведенных экспериментов.

В результате проделанных экспериментов были получены спектры РФЭС, характеризующие состояние поверхности катализатора на различных этапах восстановления в СО и реокисления в кислороде. На рис. 1. Показаны спектры линии Pd3d, для обработок, указанных в табл.1.



Рис. 1. Спектры линии Pd3d для катализатора 5%Pd/CeO<sub>2</sub> на различных этапах восстановления в CO и окисления в кислороде.

Летально природа состояний палладия В составе катализаторов полного низкотемпературного окисления Pd/CeO<sub>2</sub> была описана нами в работе [1]. Отметим, что состояние палладия с энергией связи 336,1±0,5 эВ относится в палладию в составе дву- и трехмерных кластеров. Данную форму палладия в составе катализаторов Pd/CeO<sub>2</sub> мы называем палладий восстановленной фазой взаимодействия (ПВФВ), чтобы подчеркнуть отсутствие наночастиц палладия и образование сильно взаимодействующих с поверхностью носителя кластеров, насчитывающих несколько палладиевых атомов. Состояние с энергией связи 337,9±0,2 соответствует палладию, растворенному в приповерхностных слоях носителя с формированием совместной палладий окисленной фазы взаимодействия Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-б</sub> (ПОФВ). Как видно, изначальное состояние катализатора представлено в основном палладий окисленной фазой взаимодействия (рис.1.1. – 337,7 эВ). Кроме того на поверхности присутствует незначительное количество двумерных кластеров палладия (рис.1.2. – 336,3 эВ). Экспозиция СО при комнатной температуре приводит к практически полному исчезновению компоненты, ответственной за двумерные кластеры. Возможно, данный эффект объясняется экранировкой кластеров адсорбированными молекулами СО. Увеличение температуры восстановления до 50°С приводит к формированию трехмерных кластеров палладия (рис.1.3. – 335,6 эВ). В то время, как палладий окисленная фаза взаимодействия остается без изменений. Возрастание температуры обработки в СО ведет к увеличению концентрации трехмерных кластеров (рис.1.4. – 335,6 эВ) и уменьшению концентрации (рис.1.4. – 337.7 эВ) фазы взаимодействия. Это свидетельствует о диффузии ионов палладия из фазы Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> на поверхность с их последующим восстановлением CO и формированием трехмерных кластеров. Обработка в СО при T = 230°C приводит к спеканию кластеров до металлических наночастиц (рис.1.5. – 335,4 эВ), что видно по сдвигу компоненты, ответственной за восстановленное состояние в диапазон меньших энергий связи. Однако часть ПОФВ остается в составе катализатора. Это согласуется с результатами, полученными ранее с использованием режима "реактор-спектрометр". Однако, было непонятно, связано ли наличие остаточной фазы взаимодействия с химией катализатора, или это проявление эффекта окисления восстановленного образца при переносе его через атмосферу в спектрометр. Полученные данные позволяют с уверенностью исключить факт окисления атмосферой восстановленного образца.

Изучение процесса реокисления восстановленного катализатора позволило установить обратимость окислительно-восстановительного цикла, т.к. конечное состояние представлено чистой фазой  $Pd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$  (рис.1.8. – 337,7 эВ). Т.е. весь палладий является атомарно диспергированным в приповерхностных слоях церия, что подразумевает обратимую сегрегацию палладия из объема образца в кластеры в восстановительной среде и растворение кластеров в объеме  $CeO_2$  в окислительной среде. Диспергирование палладия подтверждается зависимостью, приведенной на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость поверхностной концентрации палладия от температуры и характера обработок катализатора 5% Pd/CeO $_2$ 

Данная зависимость представляет собой отношение интегральных интенсивностей линий Pd3d/Ce3d, с учетом соответствующих коэффициентов атомной чувствительности. Это соотношение характеризует дисперсность частиц палладия в зоне анализа РФЭС, составляющей глубину около 20 - 30Å. Видно, что обработка в СО ведет к дисперсности палладия, связанному с агрегацией в частицы. В то время, как обработка в кислороде ведет к обратимому увеличению отношения Pd3d/Ce3d , т.е. к обратному растворению частиц палладия в приповерхностных слоях носителя.

Характер диспергирование является сложным. Начальный этап про температуре  $T = 90^{\circ}$ С происходит через уменьшение наночастиц до трехмерных кластеров (рис. 1.6 – 335,5 эВ). Повышение температуры реокисления до  $T = 280^{\circ}$ С ведет к формированию двумерных кластеров палладия из трехмерных, что видно по сдвигу компоненты с 335,5 до 335,9 эВ (рис. 1.7) и одновременному увеличению ее интенсивности. Наиболее правдоподобным выглядит предположение о "растекании" трехмерных кластеров по поверхности носителя под воздействием окислительного окружения. Возрастание температуры обработки в кислороде до  $T = 450^{\circ}$ С приводит к полному растворению двумерных кластеров в приповерхностных слоях носителя с формированием фазы  $Pd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ .

Подводя итог, можно сказать, что с помощью данного эксперимента было доказано отсутствие сильного влияния атмосферы на восстановленный катализатор при реализации режима "реактор-спектрометр". Была показана обратимость высокоактивного комплекса 2D- $Pd_n/Pd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$  (где 2D- $Pd_n$  означает двумерный кластер палладия, закрепленный на поверхности носителя, точнее - твердого раствора палладия в приповерхностных слоях носителя) во всем окислительно-восстановительном цикле. Был детально изучен процесс сегрегации палладия в восстановительной атмосфере CO из ПОФВ на поверхность катализатора и обратный процесс диспергирования палладия из металлических наночастиц в приповерхностные слои катализатора с образованием ПОФВ при воздействии кислорода. Т.о. первую часть проекта можно считать выполненной.

#### II. Этап синтеза модельного катализатора

Как известно, нитрат церия способен к экзотермическому разложению по схеме:  $Ce(NO_3)_3*6H_2O(s) \rightarrow Ce(NO_3)_3(s) \rightarrow CeONO_3(s) \rightarrow CeO_2(s) + N_2(g) + N_2O(g) + NO(g) + Q$ 

Причем, разложение протекает в твердой фазе (s) с выделением газообразных побочных продуктов реакции (g), поэтому метод синтеза оксида церия путем термического разложения нитрата Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> известен давно и хорошо себя зарекомендовал. Применяется данный метод и для синтеза церий оксидных носителей в катализе. Последующие манипуляции состоят в нанесении активного компонента различными методиками (пропитка, осаждение) и итоговом прокаливании, дающем готовый катализатор. Однако, процесс синтеза в литературе не исследован.

Смесь растворов Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> была нанесена на специально подготовленную подложку для закрепления и реализации возможности нагревания образца и высушена. Далее образец помещался в камеру обработки спектрометра, где производилась откачка. После этого был произведен напуск кислорода (P = 1 торр) и нагревание до T = 100°C, охлаждение до комнатной температуры, откачка кислорода и регистрация спектра РФЭС. Аналогичным образом было произведено нагревание до T = 200, 300, 400 и 450°C, с фиксацией РФЭ - спектров на каждом этапе, кроме того, РФЭ - спектры были получены для исходной смеси солей. Так же, был проведено тестовый эксперимент для смеси нитратов палладия и церия путем прокаливания в вакууме при аналогичных температурах.



Рис. 3. Стехиометрическое атомное отношение Pd/Ce на поверхности смеси Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в зависимости от температуры прокаливания в кислороде и вакууме (слева). Состояние палладия на поверхности после прокаливания смеси при  $T = 450^{\circ}$ C в кислороде и вакууме.

Заданное отношение нитратов металлов в смеси составляло 5% Pd/100%Ce, однако как показывает РФЭС (рис. 3.) изначальная стехиометрия близка к 1:1, что подразумевает насыщение поверхности кристаллитов смеси ионами палладия. Прокаливание приводит к постепенному снижению отношения Pd/Ce, что связано с гомогенизацией ионов в объеме смеси. Необходимо отметить, что наиболее интенсивная гомогенизация (падение отношения Pd/Ce) наблюдается в области температур 200 – 400°C, увеличение температуры прокаливания в кислороде до 450°C не приводит к изменению соотноления Pd/Ce на поверхности катализатора. Это может означать окончание процесса формирования флюоритной структуры Pd<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.95</sub>O<sub>2</sub> и установления равновесного состояния данной фазы. Итоговое состояние палладия представлено фазой взаимодействия Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> (337.8 эB, рис. 3) и незначительными количествами двумерных кластеров палладия (336,3 эB). Данное состояние полностью соответствует состоянию палладия на поверхности катализаторов Pd/CeO<sub>2</sub>, приготовленных методом пропитки и исследованных нами ранее.

Прокаливание в вакууме приводит к сильному спеканию палладия в частицы оксида PdO (337.4 эВ) и металла (335,5 эВ). Это можно так же заключить из изменения стехиометрии Pd/Ce при прокаливании в вакууме смеси нитратов.

Следует отметить, что состояние церия в обоих случаях (прокаливание в кислороде и вакууме) представлено в основном ионами Ce<sup>4+</sup> (спектры не приведены) и не отличается от состояния церия в катализаторах приготовленных методом пропитки.

Т.о. для диспергирования палладия и образования совместных сильновзаимодействующих и высокоактивных палладий-цериевых композиций необходимо прокаливание в присутствии дополнительного химического потенциала кислорода. Вероятно, NO<sub>3</sub> – групп для этого недостаточно вследствие сильно восстанавливающего характера ионов Ce<sup>3+</sup>.

Исследование процесса синтеза катализатора Pd/CeO<sub>2</sub> путем термического разложения было так же выполнено в Берлинском центре синхротронного излучения BESSY II, RGBL, методом абсорбции рентгеновского излучения XAS. В отличие от метода XPS, метод XAS является объемным, т.к. возбуждение и фиксация отклика исследуемой системы осуществляются через фотоны, длина пробега которых в веществе неизмеримо больше по сравнению с заряженными частицами (например, электронами). Поэтому данное исследование позволило выяснить процессы, происходящие в объеме кристаллических фаз при синтезе катализатора. Метод исследования XAS показал резкий характер разложения нитратов при T ~  $200^{\circ}$ C.



Рис. 4. Слева спектры Се  $M_5$  края поглощения, полученные для исходной смеси нитратов (A), и прокаленной в кислороде при T = 400°С (B), при T = 500°С (C), далее восстановленной в CO при T = 230°С (D) и реокисленной в кислороде при T = 450°С (E). Справа приведены спектры N К края поглощения для исходной смеси (1) и по ходу синтеза катализатора в кислороде при температурах 150°С (2), 200°С (3), 250°С (4), 300°С (5), 400°С (6) и 500°С (7).

Разложение осуществлялось через окисление ионов  $Ce^{3+}$  ионами  $NO_3^-$  с выделением свободного азота. По достижении температуры прокаливания в кислороде 400°С, сигнал К-края поглощения азота не фиксировался (рис. 4.), что означало завершение этапа формирования флюоритной фазы  $Pd_{0.05}Ce_{0.95}O_{2-\delta}$ . Однако, при повышении температуры прокаливания в кислороде до  $T = 500^{\circ}C$  произошло частичное восстановление ионов  $Ce^{4+}$  до трехвалентного состояния. Последующие обработки готового катализатора в CO и кислороде, приводили к ожидаемому увеличению и уменьшению доли ионов  $Ce^{3+}$ , однако данные изменения были менее выражены. Скорее всего, флюоритная фаза  $Pd_{0.05}Ce_{0.95}O_2$  без присутствия ионов  $Ce^{3+}$  и наличия анионных вакансий является неустойчивой. Высокий окислительный потенциал азота нитратных групп поддерживает данную фазу в полностью окисленном состоянии в процессе синтеза. При израсходовании нитратных групп и завершении синтеза фазы, окислительного потенциала кислорода становится недостаточно, и структура фазы начинает релаксировать с формированием ионов  $Ce^{3+}$  и кислородных вакансий даже при прокаливании в 1 торр  $O_2$  при  $T = 500^{\circ}C$ . Итоговый состав фазы отвечает формуле  $Pd_{0.05}Ce_{0.65}O_{2-\delta}$ , где  $\delta$  не должно превышать 0,1.

Принимая во внимание достижение постоянного значения поверхностной стехиометрии Pd/Ce при температуре 400°C можно выделить два основных этапа синтеза катализатора Pd/CeO<sub>2</sub> из смеси нитратов:

1) Синтетический этап в диапазоне температур RT – 400°С. На данном этапе происходит окисление ионов Ce<sup>3+</sup> азотом нитратных групп, гомогенизация фазы, заключающаяся в перераспределении ионов палладия и церия. Причем, для окисления церия достаточно окислительного потенциала нитратных групп в то время, как для диспергирования и окисления палладия на поверхности необходимо дополнительное присутствие газообразного кислорода.

2) Релаксационный этап (400 – 500°С). При достижении данных температур катионы церия и палладия являются гомогенно и равновесно распределенными по катионной подрешетке фазы  $Pd_{0.05}Ce_{0.95}O_2$ , кроме того, азот нитратных групп оказывается израсходованным и происходит релаксация, состоящая в объемном восстановлении части ионов  $Ce^{4+}$  до  $Ce^{3+}$  с высвобождением части кислорода и формированием более устойчивой фазы  $Pd_{0.05}Ce_{0.95}O_{2-8}$ .

Т.о. в настоящей на данном этапе проекта разработана методика синтеза катализаторов НТО СО, позволяющая исследовать особенности образования активной фазы катализатора, а также изменения, происходящие на поверхности в процессе синтеза. Второй этап проекта можно так же считать завершенным.

### III. Сопоставление данных, полученных для модельных и "растворного" катализаторов

Сопоставление спектральных характеристик поверхности катализаторов Pd/CeO<sub>2</sub> проводилось для образцов, изучаемых во всех режимах. "Реактор – спектрометр", когда катализатор обрабатывался реагентами CO и O<sub>2</sub> в химическом реакторе и далее переносился в спектрометр. Режим *ex-situ*, подразумевающий нанесение готового катализатора на никелевую сетку и воздействие CO и O<sub>2</sub> камере спектрометра с промежуточной откачкой газов и фиксацией РФЭ-спектра. Режим *in-situ*, заключающийся в синтезе катализатора непосредственно в камере обработки спектрометра из смеси нитратов и дальнейшей обработке в CO и O<sub>2</sub> с промежуточной фиксацией РФЭ-спектров. Сопоставления проводились для крайних точек: исходный катализатор после тренировки в кислороде при T =  $450^{\circ}$ C, катализатор, восстановленный в CO при T =  $230^{\circ}$ C, и реокисленный в O<sub>2</sub> при T =  $450^{\circ}$ C. Все данные спектры показаны на рис. 5.



Рис. 5. Сопоставление спектров Pd3d для катализатора 5%Pd/CeO<sub>2</sub> исходного тренированного в кислороде при 450°C, восстановленного в CO при 230°C и реокисленного в кислороде при 450°C по методикам а) "реактор – спектрометр" (верхний ряд), b) в режиме *ex-situ* (средний ряд) и с) для катализатора, синтезированного в режиме *in-situ* из смеси нитратов церия и палладия (нижний ряд)

Видно, что исходное состояние палладия как для катализаторов, приготовленных методами препаративной химии, так и для катализатора, синтезированного в камере спектрометра из смеси нитратов является практически идентичным. В основном это фаза ПОФВ и незначительное количество ПВФВ в виде двумерных кластеров палладия. Воздействие СО приводит во всех случаях к восстановлению большей части ПОФВ и образованию металлических наночастиц палладия. Во всех случаях часть ПОФВ остается не восстановленной, что во-первых, означает применимость как режима "реактор-спектрометр" для исследования RedOx процессов на поверхности данного катализатора. Во-

вторых, данный факт подразумевает высокую устойчивость ПОФВ, ионы палладия остаются в составе приповерхностных слоев катализатора даже при воздействии СО при T = 230°C. Втретьих, поведение катализатора, приготовленного термическим разложением смеси  $Pd(NO_3)_2$  и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в камере спектрометра полностью повторяет поведение катализаторов, приготовленных методом пропитки. Это позволяет сделать вывод о том, что данная очень простая и эффективная методика подходит для *in-situ* приготовления катализаторов Pd/CeO<sub>2</sub> по свойствам очень близких к катализаторам, которые получают с использованием традиционных методов приготовления. Реокисление катализаторов к кислороде во всех приводит обратному диспергированию палладия ИЗ наночастиц в случаях К приповерхностные слои носителя, с формированием фазы Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Единственным отличием является наличие дополнительного количества ПВФВ на поверхности катализатора, обработанного в режиме "реактор-спектрометр". В целом, предложенная в работе методика синтеза катализатора является очень простой в исполнении, и на выходе дает модельный катализатор, максимально приближенный по свойствам к катализаторам, синтезируемым методом пропитки.

#### Предполагаемая область применения результатов и дальнейшие планы

Разработанную в работе методику можно расширить на другие катализаторы. Ценность методики состоит в достаточно высокой универсальности, связанной с большим классом составов катализаторов, подходящих для синтеза по данной методике. Кроме того, методика отличается простотой в исполнении, и высокой воспроизводимостью.

Дальнейшие планы состоят в применении разработанной методики для синтеза и исследования в режиме *in-situ* катализаторов состава  $Pd/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ , для изучения роли циркония в формировании и функциях каталитических активных центров. Планируется так же изучение катализаторов на основе  $CeO_2$  в качестве активного компонента которых выступают биметаллические активные формы: PdPt, PdAu, PdCu, и др.

#### Публикация результатов

По проделанной работе в настоящий момент готовятся к публикации две научные статьи. Полученные данные будут использованы для защиты кандидатской диссертации исполнителем проекта в текущем году.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> A.I. Boronin, E.M. Slavinskaya, I.G. Danilova, R.V. Gulyaev, Yu.I. Amosov, P.A. Kuznetsov, I.A. Polukhina, S.V. Koscheev, V.I. Zaikovskii, A.S. Noskov // Catalysis Today 144 (2009) 201–211