

УДК 544.47

ВЛИЯНИЕ ТИПА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ–НОСИТЕЛЬ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛ–ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ОКИСЛЕНИИ CO[§]

© 2022 г. А. И. Стадниченко¹, Е. М. Славинская¹, Е. Д. Фахрутдинова², Т. Ю. Кардаш¹, В. А. Светличный², А. И. Боронин^{1,*}

Поступило 30.06.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принято к публикации 11.08.2022 г.

Методом импульсной лазерной абляции были синтезированы композитные катализаторы Pt–SnO_x, Pd–SnO_x и Au–SnO_x. Каталитические испытания в реакции CO + O₂ показали, что под воздействием реакционной среды может происходить как частичная дезактивация катализаторов (Pt–SnO_x), так и их активация (Au–SnO_x). Катализатор Pd–SnO_x обладает высокой активностью уже в исходном состоянии и воздействие реакционной среды выражено слабо. Показано, что золото и платина в основном находятся в металлическом состоянии, в то время как палладий находится в виде наночастиц PdO. Для катализаторов Pt–SnO_x и Au–SnO_x обнаружен эффект электронного переноса между частицами активных компонентов и носителя. В случае Au–SnO_x-системы наблюдается эффект электронного донирования от носителя, который усиливается под действием реакционной среды. Предполагается, что данный эффект определяет низкотемпературную активность катализатора в реакции окисления CO.

Ключевые слова: катализатор, окисление CO, оксид олова, золото, платина, палладий, импульсная лазерная абляция, фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S268695352270011X

ВВЕДЕНИЕ

Реакции каталитического окисления имеют широкое распространение. В отличие от промышленных процессов, которые могут проводиться при повышенных температурах, применение катализаторов окисления для решения экологических задач, как правило, требует их функционирования при низких температурах. Каталитические нейтрализаторы выхлопных газов автомобилей должны эффективно окислять CO и CH_x при комнатной температуре и даже ниже для решения проблемы холодного старта двигателя [1]. Также

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук”, 630090 Новосибирск, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, 63405 Томск, Россия

*E-mail: boronin@catalysis.ru

при комнатной температуре должны работать очистители воздуха в закрытых помещениях [2], нейтрализаторы CO в фотокаталитических установках [3], газовые сенсоры [4].

Как правило, для таких процессов предлагаются системы, содержащие платиновые металлы или золото, нанесенные на оксидные носители [5, 6]. Одним из интересных оксидов, предлагаемых к использованию в качестве как самостоятельного носителя, так и компонента композитных систем является оксид олова [4, 7, 8]. Во всех случаях интерес исследователей сосредоточен на изучении особенностей взаимодействия активного компонента с носителем, включая растворение в оксидном носителе [9], повышение дисперсности вплоть до атомарного состояния [10], потерю активности вследствие сильного взаимодействия металл–носитель (SMSI-эффект, *Strong Metal-Support Interaction*) [11] или модификация активного компонента вследствие эффекта электронного донирования (EMSI, *Electronic Metal-Support Interaction*) [12].

В данной работе для исследования возможности реализации специфических взаимодействий наночастиц металлов (Pt, Pd, Au) с оксидным носителем SnO₂ использован метод приготовления

индивидуальных наночастиц металлов и оксидов при помощи импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости [13]. Такой подход позволяет получать “чистые” наночастицы разных размеров с дефектной поверхностью без использования прекурсоров, что облегчает взаимодействие частиц между собой при формировании композитных частиц. Для трансформации смешанных композитных систем в активный катализатор применяли прогрев в атмосфере реакционной среды $\text{CO} + \text{O}_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез индивидуальных дисперсий Pt, Pd, Au и SnO_x проводили методом ИЛА с использованием излучения основной гармоники импульсного наносекундного Nd:YAG-лазера LS-2132M, LOTIS ТП (1064 нм, 150 мДж, 7 нс, 20 Гц). В качестве мишени использовали металлические пластины платины/палладия/золота (чистота 99.99%) и олова (чистота 99.5%). Абляцию благородных металлов проводили в этиловом спирте (96 об. %), а оксида олова – в дистиллированной воде. Подробно лазерный синтез описан в [14]. Полученные методом ИЛА индивидуальные дисперсии смешивали в соотношении Sn : М = 100 : 6 (М = Pt, Pd, Au) и гомогенизировали с помощью ультразвука. В процессе приготовления в результате смешивания индивидуальных дисперсий получалась смешанная водно-спиртовая система, которую затем высушивали при 60°C на воздухе в открытой емкости с использованием чашек для перекристаллизации. Температура выбиралась таким образом, чтобы уверенно исключить кипение растворов. Время сушки контролировали визуально. Сушку прекращали примерно через 1 ч после полного испарения растворителя и образования сухого сыпучего осадка. Оставшиеся сорбированные молекулы растворителей в порошке удаляли в процессе дальнейшей обработки катализаторов непосредственно в проточной каталитической установке в условиях, идентичных реакционным: смесь $\text{CO} + \text{O}_2$ в соотношении 1 : 5, нагрев и охлаждение проводились в диапазоне 0–450°C. Исходные образцы обозначены Pt– SnO_x -исх, Pd– SnO_x -исх и Au– SnO_x -исх. Образцы после активации обозначены Pt– SnO_x -450, Pd– SnO_x -450 и Au– SnO_x -450.

Дифрактограммы регистрировали на приборе ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием CuK_α -излучения. Для интерпретации полученных дифрактограмм использовали базу порошковых дифракционных данных ICDD PDF-2. Количественный фазовый анализ проведен нестандартным методом, основанным на полнопрофильном моделировании методом Ритвельда. Для оценки значений разме-

ров областей когерентного рассеяния (ОКР) входящих в состав фаз использовалась зависимость Шеррера интегральной ширины дифракционных линий от положения максимума.

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) выполнено на спектрометре ES-300 (KRATOS Analytical) с использованием рентгеновского излучения MgK_α ($h\nu = 1253.6$ эВ). Калибровку спектрометра проводили по линиям $\text{Au}4f_{7/2}$ и $\text{Cu}2p_{3/2}$ с энергиями связи 84.0 и 932.7 эВ для металлических фольг золота и меди соответственно [15]. В качестве внутреннего стандарта для калибровки спектров использовали линию олова $\text{Sn}3d_{5/2}$ с энергией связи максимума, равной 486.7 эВ, что соответствует кристаллическому SnO_2 [7, 15]. Обработка спектров проводилась с использованием оригинальной программы XPS-Calc, апробированной ранее на модельных системах различной морфологии: наночастицы [16] и дисперсные порошковые катализаторы [5].

Каталитические свойства образцов Pd– SnO_x , Pt– SnO_x , Au– SnO_x исследованы в реакции окисления CO методом температурно-программированной реакции ТПР- $\text{CO} + \text{O}_2$ в проточной каталитической установке. Исходная реакционная смесь содержала 0.2 об. % CO , 1 об. % O_2 , 0.5 об. % N_2 , баланс – гелий. Объем катализатора составлял 0.25 см³. Объемная скорость составляла 240000 ч⁻¹. Нагрев катализатора до 450°C проводился со скоростью 10 °C мин⁻¹ с последующим охлаждением в реакционной смеси и повторным нагревом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным РФА все исследованные образцы состоят из смеси фаз металлического олова и его оксидов SnO (ICDD PDF-2 № 04-005-4540) и SnO_2 (ICDD PDF-2 № 00-041-1445) (рис 1). Содержание металлического олова (ICDD PDF-2 № 01-089-4898) составляло ~25 и ~15% для исходных и обработанных в реакционной смеси образцов соответственно. Фаза металлического олова (Sn^0) представлена крупными частицами с размером ОКР более 100–200 нм. Доля металлического олова для всех образцов снижалась после обработки в реакционной среде $\text{CO} + \text{O}_2$ в диапазоне 0–450°C вследствие окисления. Основная фаза SnO_2 состояла из наночастиц с размерами ОКР 4–6 нм. Ее количество увеличивалось в ходе обработки образцов в реакционной среде. Можно полагать, что частицы первично полученных частиц олова постепенно окисляются в ряду $\text{Sn}^0 \rightarrow \text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$. (рис. 1, табл. 1).

На рентгенограммах золото и платина представлены в виде металлических частиц (ICDD

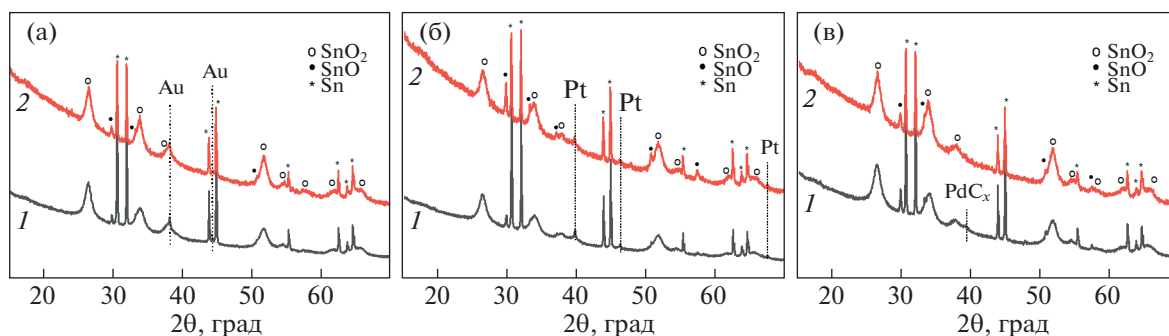


Рис. 1. Рентгенограммы образцов Au–SnO_x (а), Pt–SnO_x (б), Pd–SnO_x (в) исходных (кривые 1 серого цвета) и после обработки при 450°C в реакционной среде (кривые 2 красного цвета).

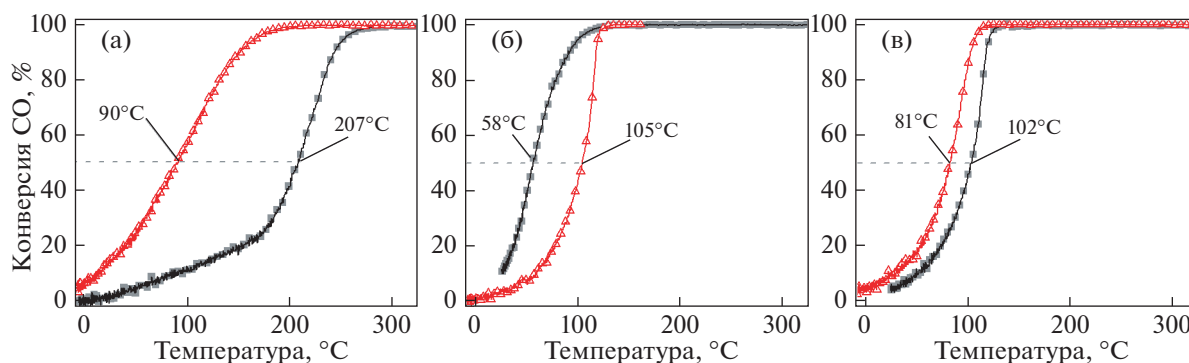


Рис. 2. Кривые конверсии СО в ТПР-СО+О₂ образцов Au–SnO_x (а), Pt–SnO_x (б), Pd–SnO_x (в) исходных (черные кривые, ■) и после обработки при 450°C в реакционной среде (красные кривые, △).

PDF-2 № 00-004-0784 для Au и № 00-004-0802 для Pt), палладий находится в составе фазы карбида палладия PdC_x (рис. 1в) [14, 16, 17]. Наибольшее изменение в результате обработки исходных катализаторов в реакционной среде претерпевал образец Pd–Sn: фаза карбида палладия полностью исчезла, какие-либо другие палладий-содержащие фазы в рентгенограммах не обнаружены (рис. 1в). Для образцов Au–SnO_x и Pt–SnO_x металлические фазы золота и платины сохранились, однако их обнаруживаемое методом РФА количество снижалось (табл. 1), что говорит о диспергировании золота и платины при воздействии реакционной среды.

На рис. 2а представлены температурные зависимости конверсии СО для катализаторов Au–SnO_x-исх и Au–SnO_x-450. Исходный катализатор проявляет слабую низкотемпературную активность, значения температуры 10 и 50% конверсии СО (T_{10} и T_{50}) составили 87 и 206°C соответственно. Увеличение конверсии СО происходило очень медленно, конверсия СО начала заметно повышаться при температурах только выше 180°C. В ходе второго нагрева катализатор проявлял значительно более высокую низкотемпера-

турную активность – значения T_{10} и T_{50} снизились до 10 и 90°C соответственно. Несмотря на медленный выход на стопроцентную конверсию СО, обработанный в реакционной смеси катализатор обладает активностью при комнатной температуре и ниже вплоть до 0°C.

На рис. 2б представлены температурные зависимости конверсии СО для катализаторов Pt–SnO_x-исх и Pt–SnO_x-450. Данные показывают, что исходный катализатор проявлял высокую низкотемпературную активность и значения T_{10} и T_{50} составили 26 и 58°C соответственно. После обработки в реакционной смеси активность катализатора снижается, значения T_{10} и T_{50} существенно повышаются до 57 и 105°C. На рис. 2в представлены температурные зависимости конверсии СО для катализаторов Pd–SnO_x-исх и Pd–SnO_x-450. Из представленных данных видно, что катализаторы Pd–SnO_x проявляют низкотемпературную активность при $T < 100^\circ\text{C}$, однако не обладают высокой активностью при комнатной температуре и ниже. Значения T_{10} и T_{50} составили 49 и 102°C соответственно для исходного катализатора. Прогрев в реакционной смеси до 450°C приводит к активации катализатора, и его значе-

Таблица 1. Данные РФА и РФЭС

Образец	РФА		РФЭС	Данные РФЭС для активных компонентов (Au/Pt/Pd)		
	Фазовый состав, %	D, нм	Sn/O	вес. %	E _{св} , эВ	Интерпретация
Pd–SnO _x -исх	Sn – 18.5	>100	0.43	3.2	335.3	карбид PdC _x [14] Pd ²⁺ –SnO _x [22, 23] PdC _x /Pd ²⁺ = 1.3
	SnO – 3	–			337.8	
	SnO ₂ – 78.5	4.2				
	PdC _x – ? ^a	–				
Pd–SnO _x -450	Sn – 14.5	>100	0.47	2.5	336.9	Pd ²⁺ , PdO наночастицы [14, 20] Сателлитная структура PdO [20] Pd _{sat} /PdO = 0.15
	SnO – 4.5	–			339.1	
	SnO ₂ – 81	5.2				
Pt–SnO _x -исх	Sn – 25	>200	0.45	1.0	70.6	Pt ⁰ кластеры/наночастицы
	SnO – 2.5	–				
	SnO ₂ – 70.5	5.2(6)				
	Pt – 2	–				
Pt–SnO _x -450	Sn – 16.5	>100	0.49	1.2	70.9	Pt ^{δ+} наночастицы, EMSI-эффект Pt ²⁺ , оксид PtO, Pt ²⁺ –SnO _x [5, 15, 19] Pt ^{δ+} /Pt ²⁺ = 6.4
	SnO – 7	–			72.5	
	SnO ₂ – 75	4.7(3)				
	Pt – 1.5	–				
Au–SnO _x -исх	Sn – 21.5	>200	0.46	1.5	83.4	Au ⁰ кластеры/наночастицы
	SnO – 1.5	–				
	SnO ₂ – 74.5	6.7(6)				
	Au – 2.5	–				
Au–SnO _x -450	Sn – 18	>100	0.52	2.0	82.0	Au ^{δ-} , EMSI ^a -эффект [12] Au ⁰ кластеры/наночастицы Au ^{δ-} /Au ⁰ = 0.08
	SnO – 2.5	–			83.5	
	SnO ₂ – 77.5	6.1(2)				
	Au – 2	–				

^aНе определяется надежно количественным анализом.

ния T_{10} и T_{50} понижаются до 26 и 81°C соответственно.

Сравнивая данные для трех типов катализаторов, можно заметить, что обработка в реакционной среде CO + O₂ при 450°C приводит к разному типу воздействия на катализатор. Так, в случае Pd–SnO_x-катализаторов происходило небольшое увеличение активности, а в случае системы Au–SnO_x наблюдался значительный активационный эффект так, что T_{50} снижалась более чем на 100°C и катализатор Au–SnO_x демонстрировал активность близкую к активности Pd–SnO_x-катализатора при комнатной температуре. В противоположность рассмотренным выше системам катализатор Pt–SnO_x терял активность в результате воздействия реакционной среды и температуры.

Для установления причин различного поведения катализаторов в ходе активации в реакционной среде был применен метод РФЭС. Анализ спектров Sn3d показал, что во всех образцах олово представлено в единственном состоянии Sn⁴⁺, а стехиометрия Sn : O ≈ 0.5, что соответствует SnO₂. Из комбинации данных РФА и РФЭС следует, что носитель SnO_x представляет собой структуру “ядро–оболочка”, в которой металлическое олово является ядром, а оболочкой служит окисленное олово SnO₂. Согласно данным РФЭС, концентрация активных компонентов (Pt, Pd, Au) в зоне анализа значительно различается – от 3 вес. % для палладия до 1 вес. % в случае платины (табл. 1). В образцах катализаторов после активации в реакционной среде интенсивность сигнала от активного компонента на поверхности, по данным РФЭС, меняется – для золота и платины

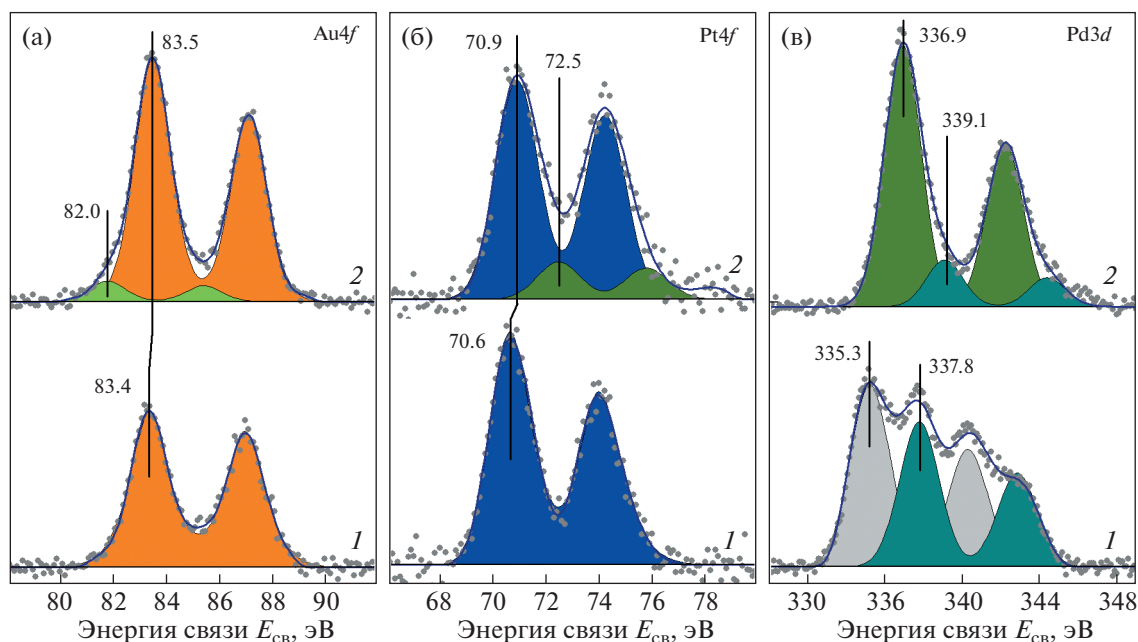


Рис. 3. Разложение на индивидуальные компоненты РФЭ-спектров Au4f, Pt4f, Pd3d для образцов Au–SnO_x (а), Pt–SnO_x (б), Pd–SnO_x (в) исходных (кривые 1) и после обработки при 450°C в реакционной среде (кривые 2) соответственно.

увеличивается, а для палладия снижается (табл. 1). В этой связи необходимо отметить, что увеличение сигнала в спектроскопии РФЭС для элементов нанесенных систем связано с диспергированием частиц или их выходом на внешнюю поверхность носителя, снижение — со спеканием или уходом в объем фазы носителя.

Исходные катализаторы Au–SnO_x и Pt–SnO_x характеризуются единственными состояниями золота и платины с энергиями связи 83.4 и 70.6 эВ соответственно (рис. 3а, б). Оба этих значения на 0.5–0.6 эВ ниже эталонных значений для металлического золота и платины [15]. Такой сдвиг может быть объяснен в рамках поверхностного сдвига для малых наночастиц, когда доля низкокоординированных атомов на поверхности возрастает [18]. Другое возможное объяснение — эффект электронного металл-оксидного взаимодействия с носителем (EMSI), характерного для полупроводниковых систем, таких как оксид титана и оксид олова [12]. В случае любой из возможных интерпретаций золото и платина в катализаторах Au–SnO_x и Pt–SnO_x являются металлическими частицами.

Для катализатора Au–SnO_x-450 после обработки в реакционной среде эффект электронного переноса от носителя сохраняется. Энергия связи основного состояния золота меньше, чем энергия связи массивного металла. При этом возникает дополнительное состояние с энергией связи $E_{cb}(Au4f_{7/2}) = 82.0$ эВ (рис. 3а, кривая 2), которое,

наиболее вероятно, можно отнести к атомам золота в состоянии Au^{δ-}, локализованным по границе наночастиц, плотно контактирующих с SnO₂ вследствие эффекта EMSI [12].

Обработка в реакционной среде катализатора Pt–SnO_x-450 также приводит к формированию двух состояний платины (рис. 3б, кривая 2). Для основной формы платины энергия связи увеличивается до 70.9 эВ, указывая на образование слабозаряженных кластеров с состоянием платины Pt^{δ+}. Второе состояние платины характеризуется $E_{cb}(Pt4f_{7/2}) = 72.5$ эВ, что соответствует ионам Pt²⁺ в составе индивидуальных частиц оксида PtO [19] или инкорпорированных в катионные вакансии оксидной решетки носителя. Для одноионных центров Pt²⁺–CeO₂ принята повышенная энергия связи $E_{cb} = 73.0–73.1$ эВ [5]. Для Pt²⁺–SnO₂ одноионных центров данная энергия может быть снижена примерно на 0.5 эВ вследствие эффекта EMSI.

Исходный катализатор Pd–SnO_x содержит два состояния палладия, характеризуемых $E_{cb} = 335.3$ и 337.8 эВ (рис. 3в, табл. 1), которые могут быть отнесены к карбиду палладия PdC_x [14, 21] и ионам палладия, стабилизированных носителем Pd²⁺–SnO_x [22, 23] соответственно. Катализатор Pd–SnO_x-450 после активации в реакционной среде характеризуется основным состоянием палладия с $E_{cb}(Pd3d_{5/2}) = 336.9$ эВ, что соответствует оксиду PdO [14, 20]. Обобщение полученных экспериментальных данных позволяет выявить зако-

номерности влияния природы активного компонента на низкотемпературную активность катализаторов в реакции окисления СО. Так, палладий, имеющий среди всех использованных активных компонентов самое высокое сродство к кислороду, легко образует под воздействием реакционной среды индивидуальный высокодисперсный оксид PdO. Умеренная активность такого катализатора, начиная с $T \approx 50^\circ\text{C}$, определяется природой наночастиц PdO, в то время как носитель SnO₂ в этом случае служит лишь стабилизатором данных частиц.

В случае катализаторов Au–SnO_x и Pt–SnO_x способность активного компонента к окислению заметно ниже. В ходе воздействия реакционной среды катализаторы демонстрировали различное поведение. В случае платины происходило окисление с образованием оксида PtO или одноионных центров Pt²⁺, инкорпорированных в SnO₂, снижая тем самым каталитическую активность. Для золотосодержащих катализаторов Au–SnO_x обработка в реакционной среде не приводила к окислению активного компонента. Можно полагать, что для катализаторов Au–SnO_x формируется граница контактного взаимодействия частиц золота и полупроводникового оксида SnO₂, в которой атомы золота обладают избыточной электронной плотностью в виде Au^{δ-}. Можно предположить, что локализация избыточной электронной плотности на граничных атомах золота приводит к изменению адсорбционных и реакционных характеристик как СО, так и О₂, делая окисление СО на границе SnO₂–Au более эффективным. Выяснение детального механизма действия катализаторов Au–SnO_x будет проведено в дальнейших исследованиях.

ВЫВОДЫ

В работе исследованы композитные каталитические системы Pt–SnO_x, Pd–SnO_x, Au–SnO_x, синтезированные с помощью метода импульсной лазерной абляции в жидкости. Каталитическое тестирование методом термопрограммируемой реакции ТПП–СО+О₂ позволило установить эффекты как активации (Au–SnO_x, Pd–SnO_x), так и дезактивации (Pt–SnO_x) катализаторов реакционной смесью. Установлено, что наблюдаемые особенности каталитического окисления СО связаны с природой взаимодействия активных компонентов с носителем. Для катализаторов Pt–SnO_x и Au–SnO_x обнаружен эффект электронного переноса на частицы активного компонента, приводящий к понижению наблюдаемых энергий связи линий Pt4f и Au4f в РФЭ-спектрах. В катализаторе Pd–SnO_x палладий окисляется и формирует рентгеноаморфные частицы оксида

PdO, взаимодействие которых с оксидным носителем минимально. Сохранение эффекта электронного переноса в системе Au–SnO_x и его усиление при воздействии реакционной среды может объяснить активность Au–SnO_x-450 катализатора в окислении СО уже при 0°C.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390053-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ludykar D., Westerholma R., Almen J.* // *Sci. Total Environ.* 1999. V. 235 P. 65–69.
[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00190-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00190-4)
2. *Wu M.-Ch., Kelly N.A.* // *Appl. Catal., B.* 1998. V. 18. № 1–2. P. 79–91.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00027-7)
3. *Selishchev D., Svintsitskiy D., Kovtunova L., Gerasimov E., Gladky A., Kozlov D.* // *Colloids Surf., A.* 2021. V. 612. P. 125959.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125959>
4. *Batzill M., Diebold U.* // *Prog. Surf. Sci.* 2005. V. 79. № 2–4. P. 47–154.
<https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>
5. *Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Figueroba A., Stadnichenko A.I., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Fedorova E.A., Muravev V.V., Svetlichnyi V.A., Bruix A., Neyman K.M.* // *Appl. Catal., B.* 2021. V. 286. P. 119931.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119931>
6. *Li L., Liu Y., Wang Q., Zhou X., Li J., Song S., Zhang H.* // *CrystEngComm.* 2019. V. 21. № 46. P. 7108–7113.
<https://doi.org/10.1039/C9CE01301F>
7. *Slavinskaya E.M., Zadesenets A.V., Stonkus O.A., Stadnichenko A.I., Shchukarev A.V., Shubin Yu.V., Korenev S.V., Boronin A.I.* // *Appl. Catal., B.* 2020. V. 277. P. 119275.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119275>
8. *Yao L., Li Y., Ran Y., Yang Y., Zhao R., Su L., Kong Y., Ma D., Chen Y., Wang Y.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 826. P. 154063.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154063>
9. *Li Ch.-H., Wu J., Getsoian A.B., Cavataio G., Jinschek J.R.* // *Chem. Mater.* 2022. V. 34. № 5. P. 2123–2132.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03513>
10. *Nie L., Mei D., Xiong H., Peng B., Ren Zh., Hernandez X.I.P., DeLaRiva A., Wang M., Engelhard M.H., Kovarik L., Datye A.K., Wang Y.* // *Science.* 2017. V. 358. P. 1419–1423.
<https://doi.org/10.1126/science.aao210>
11. *Fu Q., Wagner Th.* // *Surf. Sci. Rep.* 2007. V. 62. P. 431–498.
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.07.001>
12. *Liu N., Xu M., Yang Y., Zhang Sh., Zhang J., Wang W., Zheng L., Hong S., Wei M.* // *ACS Catal.* 2019. V. 9.

- P. 2707–2717.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04913>
13. Forsythe R.C., Cox C.P., Wilsey M.K., Müller A.M. // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 7568–7637.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01069>
 14. Slavinskaya E.M., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Gulyaev R.V., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 17. P. 6650–6666.
<https://doi.org/10.1039/C6CY00319B>
 15. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, 1992.
 16. Slavinskaya E.M., Stadnichenko A.I., Muravyov V.V., Kardash T.Yu., Derevyannikova E.A., Zaikovskii V.I., Stonkus O.A., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. № 10. P. 2232–2247.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201702050>
 17. Stadnichenko A.I., Slavinskaya E.M., Fedorova E.A., Goncharova D.A., Zaikovskii V.I., Kardash T.Yu., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. № 12. P. 1918–1934.
<https://doi.org/10.1134/S0022476621120118>
 18. Egelhoff W.F. Jr. // *Surf. Sci. Rep.* 1987. V. 6. № 6–8. P. 253–415.
[https://doi.org/10.1016/0167-5729\(87\)90007-0](https://doi.org/10.1016/0167-5729(87)90007-0)
 19. Svintsitskiy D.A., Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V., Zaikovskii V.I., Boronin A.I. // *ChemPhysChem*. 2015. V. 16. № 15. P. 3318–3324.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201500546>
 20. Kibis L.S., Titkov A.I., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V., Boronin A.I. // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. P. 9248–9254.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.011>
 21. Teschner D., Révay Z., Borsodi J., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Milroy D., Jackson S.D., Torres D., Sautet P. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 9274–9278.
<https://doi.org/10.1002/anie.200802134>
 22. Guo L., Tian Y., Li J., Zhao D., Yu X., Ding T., Jiang Z., Li X. // *Catal. Today*. 2020. V. 355. P. 358–365.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.063>
 23. Mirkelamoglu B., Karakas G. // *Appl. Catal., A*. 2006. V. 299. P. 84–94.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.10.003>

THE INFLUENCE OF ACTIVE COMPONENT–SUPPORT INTERACTION ON THE LOW-TEMPERATURE ACTIVITY OF METAL-OXIDE CATALYSTS IN CO OXIDATION

A. I. Stadnichenko^a, E. M. Slavinskaya^a, E. D. Fakhрутdinova^b, T. Yu. Kardash^a,
 V. A. Svetlichnyi^b, and A. I. Boronin^{a, #}

^aFederal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

^bNational research Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russian Federation

[#]E-mail: boronin@catalysis.ru

Pt–SnO_x, Pd–SnO_x, and Au–SnO_x composite catalysts were synthesized by pulsed laser ablation. Catalytic tests in the CO + O₂ reaction showed that both partial deactivation of catalysts (Pt–SnO_x) and their activation (Au–SnO_x) can occur under the influence of the reaction medium. The Pd–SnO_x catalyst possesses a high activity already in the initial state and the effect of the reaction medium is weakly expressed. It is shown that gold and platinum are mainly in the metallic state, while palladium is in the form of PdO nanoparticles. For Pt–SnO_x and Au–SnO_x catalysts, the effect of electron transfer between the particles of the active components and the support was found. In the case of the Au–SnO_x system, the effect of electron donation from the support is observed, which is enhanced by the action of the reaction medium. It is assumed that this effect determines the low-temperature activity of the catalyst in the CO oxidation reaction.

Keywords: catalyst, CO oxidation, tin oxide, gold, platinum, palladium, pulsed laser ablation, photoelectron spectroscopy