

УДК 546.98; 621.375.826; 544.473-039.63

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА[§]

© 2022 г. Т. Н. Ростовщикова^{1,*}, М. И. Шилина¹, С. А. Гуревич²,
Д. А. Явсин², Г. Б. Веселов³, А. А. Ведягин³

Поступило 14.06.2022 г.
После доработки 20.07.2022 г.
Принято к публикации 03.08.2022 г.

Лазерное электродиспергирование использовано в качестве альтернативы химическому синтезу палладий-содержащих катализаторов. Полученные катализаторы на основе оксида алюминия и цеолита HZSM-5 проявляют высокую каталитическую активность и стабильность при сверхнизких содержаниях палладия (0.03 мас. %) в модельной реакции окисления СО в условиях форсированного термического старения. По данным РФЭС и ПЭМ, палладий в образцах преимущественно находится в состоянии Pd⁰ в составе высокодисперсных частиц размером около 2.0 нм, практически полностью заполняющих поверхность носителей. Текстуальные характеристики обоих носителей при нанесении палладия сохраняются. Модификация цеолита палладием увеличивает адсорбционную емкость по отношению к углеводородам, что приводит к появлению сорбционного эффекта на температурных зависимостях конверсии СО. Палладий-содержащий катализатор на оксиде алюминия продемонстрировал наилучшую стабильность при термообработке до 1000°C.

Ключевые слова: синтез катализаторов, наночастицы палладия, оксид алюминия, цеолит HZSM-5, окисление монооксида углерода, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S2686953522600313

ВВЕДЕНИЕ

В современной химии и химической технологии палладий широко используется в процессах гомогенного и гетерогенного катализа [1–4]. В природоохранных технологиях палладий привлекает внимание благодаря своей высокой активности в окислении СО, углеводородов и целого ряда опасных загрязнителей окружающей среды [5–15]. Основная особенность трехмаршрутных катализаторов нейтрализации выхлопных газов автомобильных двигателей, в составе которых используется

палладий, заключается в том, чтобы обеспечивать одновременно как окисление несгоревших углеводородов и СО, так и восстановление оксидов азота [16–18]. С целью повышения эффективности катализаторов для обеспечения существующих жестких экологических требований каталитические композиции содержат благородные металлы на уровне нескольких процентов, что обуславливает их высокую стоимость. Снижение себестоимости таких катализаторов возможно при переходе к сверхнизким нагрузкам активных компонентов, что затруднено при использовании стандартных химических методов их введения. Химический синтез является сложным многостадийным процессом, включающим последовательность реакций с использованием химических реагентов, восстановителей и растворителей, что не всегда позволяет на требуемом уровне контролировать форму, размер частиц и распределение активных компонентов [19–21]. При низких содержаниях активных металлов проблема усложняется возможной неоднородностью образцов и отсутствием надежных методов контроля таких материалов. Кроме того, такие катализаторы оказываются неустойчивыми в условиях длительного высокотемпературного воздействия [22]. Та-

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

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³ФГБУН “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук”, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: t.rost50@mail.ru

ким образом, задача разработки новых подходов к синтезу высокоэффективных катализаторов с пониженным содержанием металлов сохраняет свою актуальность.

В качестве альтернативы химическому синтезу применяют лазерную абляцию металлов в жидкость как одностадийный контролируемый метод получения “чистых” наночастиц [23, 24]. В этом процессе вода играет ключевую роль, поскольку формирование наночастиц происходит в плотном слое вспененного металла на границе “расплавленный металл–жидкость” [25]. В отличие от этого лазерное электродиспергирование (ЛЭД) металлов в вакууме предполагает формирование и каскадное деление заряженных металлических наночастиц в плазме лазерного факела [26, 27]. Покрытия, получаемые при осаждении частиц на носители, отличаются от традиционных катализаторов высокой степенью заполнения внешней поверхности носителя однородными по размеру и форме высокодисперсными частицами металла [28]. При этом особенности поведения индивидуальных наночастиц сохраняются даже в многослойных покрытиях, что труднодостижимо при использовании стандартных методов химического синтеза. Активность катализаторов, полученных методом ЛЭД, даже при низком содержании металла в ряде окислительно-восстановительных процессов многократно превышает значения, достигаемые для известных катализаторов с высоким содержанием металлов [29–31]. Зачастую также отмечается повышенная устойчивость наночастиц к агрегации и отравлению [32]. Катализаторы на основе наночастиц Pt или Pd с содержанием металла $\leq 1 \times 10^{-2}$ мас. % активны в реакции окисления CO при достаточно низких температурах (110–190°C) [33, 34]. Использование в качестве носителя цеолита ZSM-5 позволило снизить область температур окисления CO на 40–60°C по сравнению со значениями, необходимыми для катализаторов на основе Al_2O_3 [27]. Полное окисление CH_4 на приготовленных ЛЭД-катализаторах Pd/ZSM-5 с отношением Si/Al = 15 протекает при температурах <400°C. Такие катализаторы превосходят по активности образцы на ZSM-5 с большим силикатным модулем и цеолитах структурного типа BEA [34]. Однако вопрос устойчивости катализаторов с пониженным содержанием металла при длительных испытаниях в условиях высоких температур остается открытым. Представляет интерес проанализировать возможность использования таких катализаторов в реальных условиях нейтрализации отходящих газов, используя разработанный авторами метод форсированного термического старения (ФТС) [18, 22, 35–38]. Метод ФТС основан на высокотемпературных испытаниях образцов в каталитических циклах нагрева/охлаждения в атмосфере, одновременно содержащей несколько компонен-

тов реального автомобильного выхлопа (CO, NO, углеводороды). Отличительной особенностью метода является то, что конечная температура циклов повышается после каждого второго цикла. Это позволяет, отслеживая текущую концентрацию основного превращаемого компонента (например, CO), наблюдать за поверхностными структурно-фазовыми изменениями, происходящими при определенных температурах и приводящими к изменению каталитической активности.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ особенностей строения и поведения в условиях ФТС катализаторов на основе наночастиц Pd, осажденных методом ЛЭД на Al_2O_3 и HZSM-5. В качестве образца сравнения использован катализатор Pd/ Al_2O_3 , полученный пропиткой носителя по влагоемкости водным раствором нитрата палладия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов. В качестве носителей в работе использовали $\gamma-Al_2O_3$ (180 м² г⁻¹, АОК-63-11В, размер гранул 0.4–1.0 мм; ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”, Россия), прокаленный при 350°C в течение 3 ч и цеолит ZSM-5 (Si/Al = 15, размер гранул 0.4–0.8 мм; “Zeolyst”), водородную форму (HZSM-5) которого получали прокаливанием в токе воздуха при 550°C. Наночастицы палладия наносили методом лазерного электродиспергирования путем воздействия на металлическую мишень излучения импульсного YAG:Nd-лазера (длина волны 1.06 мкм, длительность импульса 30 нс, энергия в импульсе 120 мДж) в вакууме при давлении остаточных газов 1×10^{-4} Па, как описано ранее [30, 32, 34]. Использовали 0.5 г носителя, время нанесения палладия составляло 4 мин. По данным метода атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр Thermo iCE 3000, Thermo Fisher Scientific Inc., США) содержание Pd на двух использованных носителях составило 0.03 мас. %. Согласно оценкам, сделанным в работе [30], это соответствует 2–3-слойному заполнению поверхности носителя наночастицами палладия. Образцы на оксиде алюминия и цеолите, обозначенные как Pd/A и Pd/Z соответственно, хранили на воздухе и использовали без дополнительной подготовки.

Образец сравнения Pd/ Al_2O_3 с содержанием палладия 0.21 мас. % (обозначен как Pd/A*) синтезировали по методике [39] пропиткой по влагоемкости носителя Al_2O_3 водным раствором нитрата палладия и прокаливали при температуре 600°C в течение 12 ч.

Методы исследования катализаторов. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали на электронном микроскопе JEM 2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим

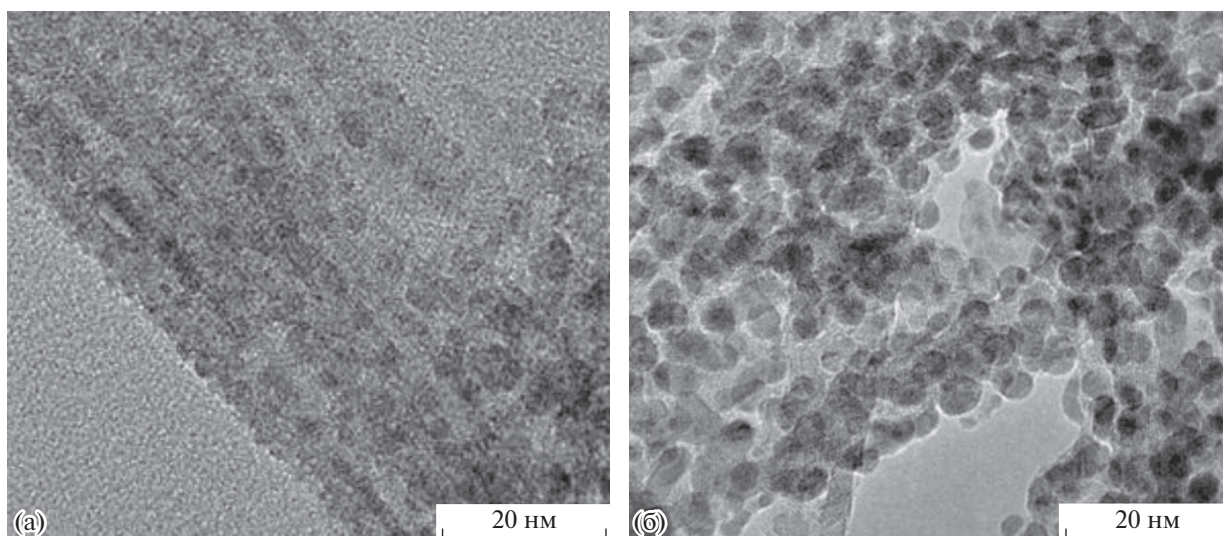


Рис. 1. Микрофотографии образцов Pd/A (а) и Pd/Z (б).

напряжением 200 кВ и предельным разрешением по решетке 0.14 нм. Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) Phoenix (EDAX, США).

Текстурные характеристики исходных носителей и Pd-содержащих катализаторов, предварительно прогретых в вакууме при 300°C в течение 3 ч, определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Autosorb-1 sorption analyzer (Quantachrome, США). Удельный объем образцов определяли при относительном давлении $P/P_0 = 0.995$. Значения удельной площади поверхности и объема пор рассчитывали с помощью встроенного программного обеспечения с использованием методов BET и V-t.

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры Pd3d неизмельченных гранул образцов регистрировали при энергии пропускания 160 и 40 эВ на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания). Калибровку спектров с целью устранения зарядки образцов проводили по энергиям связи спектров Al2p 74.2 эВ и Si2p 103.6 эВ, характерным для оксидов алюминия и кремния.

Каталитическую активность синтезированных образцов исследовали в окислении СО в условиях ФТС. Использовали 300 мг (1 см³) катализатора при объемной скорости потока 20000 ч⁻¹. Реакционная смесь содержала 0.15 об. % СО (контролируемый компонент), 14 об. % O₂, 0.015 об. % NO, 0.003 об. % метана, 0.004 об. % пропилена, 0.0011 об. % толуола и азот (баланс). Концентрацию СО определяли с использованием проточного газового анализатора ULTRAMAT 6 (Siemens, Германия). Температуру повышали с постоянной скоростью 10°C мин⁻¹. Максимальная температу-

ра первого и второго циклов составляла 320°C, третьего и четвертого – 600°C, пятого и шестого – 800°C, седьмого и восьмого – 900°C, девятого и десятого – 1000°C, одиннадцатого – 500°C. Таким образом, кривая конверсии СО в первом цикле характеризует состояние исходного катализатора, во втором и третьем циклах – взаимодействие катализатора с реакционной средой при 320°C, в последующих циклах – влияние термообработки при 600, 800, 900 и 1000°C соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные микрофотографии ПЭМ-образцов Pd/A и Pd/Z приведены на рис. 1. На сером фоне видны более темные области – это наночастицы, которые, согласно ЭДА, можно отнести к Pd-содержащим частицам. Представленные изображения свидетельствуют о равномерном и практически полном заполнении поверхности носителя наночастицами палладия размером около 2 нм. Средний размер частиц Pd в аналогичных образцах Pd/ZSM-5, по данным [34], равен 1.7 нм. Высокая дисперсность частиц, их узкое распределение по размерам и гранулированный характер покрытий, формируемых ЛЭД, являются характерными особенностями метода независимо от металла, носителя и степени заполнения его поверхности [27].

Текстурные характеристики катализаторов в сравнении с данными для исходных носителей приведены в табл. 1. Видно, что эти характеристики близки, это связано с низким содержанием и высокой дисперсностью палладия. В данном случае не наблюдается блокировка пор носителя частицами металла, как это часто происходит в случае пропиточных катализаторов, что также

Таблица 1. Текстуальные характеристики катализаторов Pd/A, Pd/A* и Pd/Z и исходных носителей

Образец	Удельная поверхность, м ² г ⁻¹	Внешняя площадь поверхности, м ² г ⁻¹	Внутренняя площадь поверхности, м ² г ⁻¹	Объем пор, см ³ г ⁻¹
γ-Al ₂ O ₃	167	160	7	0.55
Pd/A	184	161	23	0.53
Pd/A*	137	133	4	0.41
HZSM-5	417	19	398	0.18
Pd/Z	427	20	407	0.17

можно отнести к преимуществам рассматриваемого метода.

В обзорных РФЭ-спектрах образцов Pd/A и Pd/Z наблюдали линии кислорода, палладия, алюминия, кремния (для цеолита) и углерода. На рис. 2 приведены соответствующие Pd3d-спектры и показано разложение спектров Pd3d_{5/2} на три компонента, выполненное, как описано в работе [34], с использованием данных [40]. Доли атомов Pd в различных электронных состояниях — Pd⁰, PdO и Pd²⁺ — в составе Pd(OH)₂ или в форме катионов, связанных с кислородом носителя, приведены в табл. 2 вместе с энергиями связи соответствующих компонент. Из сравнения этих данных для образца Pd/Z с полученными ранее результатами для Pd-модифицированных цеолитов ZSM-5 с отношением Si/Al, равным 15 (как в настоящей работе) и 27.5, также синтезированных методом ЛЭД, можно сделать следующий важный вывод: повышение содержания Pd от 0.02 до 0.03 мас. % мало отражается на параметрах спектра и, соответственно, на состоянии палладия на поверхности цеолита при соотношении Si/Al = 15. В то же время повышение силикатного модуля цеолита в образ-

це с аналогичным данной работе содержанием Pd 0.03 мас. % резко увеличивает долю Pd⁰ до 95%.

Как видно из табл. 2, для двух исследованных образцов характерно высокое содержание палладия на поверхности. Разница в атомных отношениях Pd/Al и Pd/(Si + Al) в образцах Pd/A и Pd/Z связана с большей площадью удельной поверхности цеолита, кроме того, возможно, что Pd в разной степени проникает в приповерхностный слой носителя. Электронное состояние палладия на поверхности двух носителей различается: на цеолите уменьшается доля металлического палладия и дополнительно появляется оксид палладия PdO. Его формирование обусловлено взаимодействием с кислотными центрами цеолита [34]. Разное соотношение металлического и окисленного палладия на поверхности Al₂O₃ и HZSM-5 обуславливает их разное поведение в каталитическом окислении. Окисление на цеолите начинается при более низкой температуре и характеризуется относительно плавной температурной зависимостью конверсии CO, по сравнению с катализаторами на оксиде алюминия, поскольку оксидная оболочка на поверхности наночастиц палладия ослабляет сильную адсорбцию CO, препятствующую адсорбции кислорода [27]. На основании данных работы [39] можно предположить, что в катализаторе сравнения Pd/A* палладий присутствует преимущественно в виде кластеров Pd²⁺.

Результаты испытания образцов на основе оксида алюминия в режиме ФТС представлены на рис. 3. В случае образца Pd/A можно наблюдать достаточно стабильную работу катализатора (рис. 3а, табл. 3). Небольшая дезактивация катализатора Pd/A наблюдается после нагрева до 600°C: экспериментальные кривые для циклов 4–5 лишь немного смещены в сторону более высоких температур. Нагрев до 800°C (циклы 6–7) приводит ко второму этапу дезактивации, столь же незначительному. Дальнейший нагрев образца в реакционной смеси до 900 и 1000°C не приводит к изменениям его каталитической активности. Высокая устойчивость образцов Pd/A к агрегации обусловлена, вероятно, сильным взаимодей-

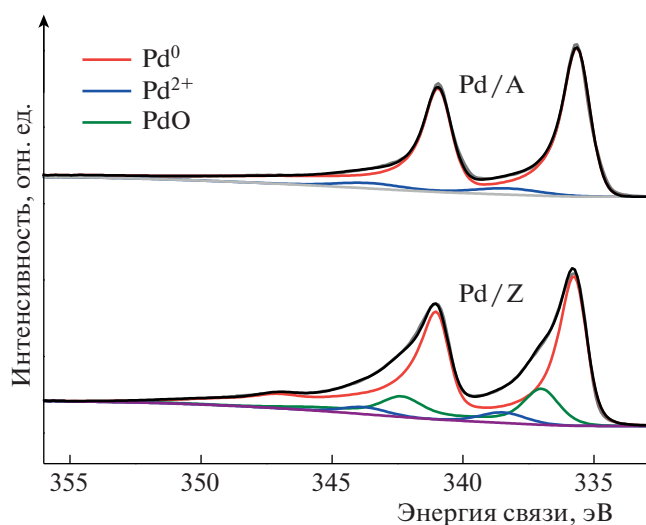


Рис. 2. РФЭ-спектры (регион Pd 3d_{5/2}) образцов Pd/A и Pd/Z.

ствием с носителем высокодисперсных частиц палладия, формируемых методом ЛЭД [27, 32, 33].

По данным [39], выбранное в работе содержание палладия 0.21 мас. % в образце сравнения Pd/A* должно обеспечивать высокую конверсию CO. Как видно из рис. 3б, начальная активность на нем действительно выше, чем для образца Pd/A. Однако уже во втором цикле при температуре 320°C температурная зависимость смещается примерно на 80°C в высокотемпературную область. Температуры 50% конверсии (см. табл. 3) становятся сопоставимы со значениями, полученными для образца Pd/A со значительно меньшим содержанием палладия. Следующие стадии дезактивации катализатора Pd/A* наблюдаются после нагрева образца до 600 и 800°C соответственно. Суммарное смещение температурной зависимости между первым и одиннадцатым циклами составило 118°C, что значительно больше значения для образца Pd/A и обусловлено более сильной дезактивацией пропиточного катализатора при взаимодействии с реакционной смесью. Быстрая дезактивация высокодисперсных палладиевых катализаторов на основе оксида алюминия, приготовленных традиционными методами, происходит в результате миграции кластеров и наночастиц палладия и их последующего спекания при повышении температуры свыше 600°C [39].

Катализатор Pd/Z демонстрирует более высокую начальную активность, по сравнению с образцом Pd/A (табл. 3). Однако в последующих циклах наблюдается интенсивная дезактивация катализатора, а начиная с четвертого цикла, окислению CO предшествует увеличение его концентрации (рис. 4а). Аналогичную картину ранее

Таблица 2. Энергии связи Pd3d_{5/2} компоненты РФЭ-спектра, доля атомов палладия в различных степенях окисления и относительное содержание Pd на поверхности образцов

$E_{св}, \text{эВ}$	335.7	336.9	338.3	Атомное отношение	
	Pd ⁰	PdO	Pd ²⁺	Pd/Al	Pd/(Si + Al)
Доля Pd в образце, ат. %					
Pd/A	95	—	5	7	—
Pd/Z	76	14	10	—	2

Таблица 3. Сопоставление температур 50% превращения CO в режиме ФТС для образцов Pd/A, Pd/Z и образца сравнения Pd/A* (°C)

Образец	Номер каталитического цикла										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Pd/A	252	249	250	257	260	265	267	267	269	268	269
Pd/Z	240	275	276	301	303	316	318	332	342	374	404
Pd/A*	160	236	238	254	258	263	268	268	269	273	278

наблюдали в условиях ФТС для цеолитов, модифицированных железом и серебром [41, 42]. Цеолиты, как известно, способны выступать в качестве ловушек для углеводородов, причем их адсорбционная емкость может быть существенно увеличена за счет модифицирования сорбционных центров ионами или наночастицами металлов. Наблюдаемое ухудшение активности во втором и третьем циклах указывает на миграцию частиц палладия по поверхности цеолита и частичный их уход внутрь порового простран-

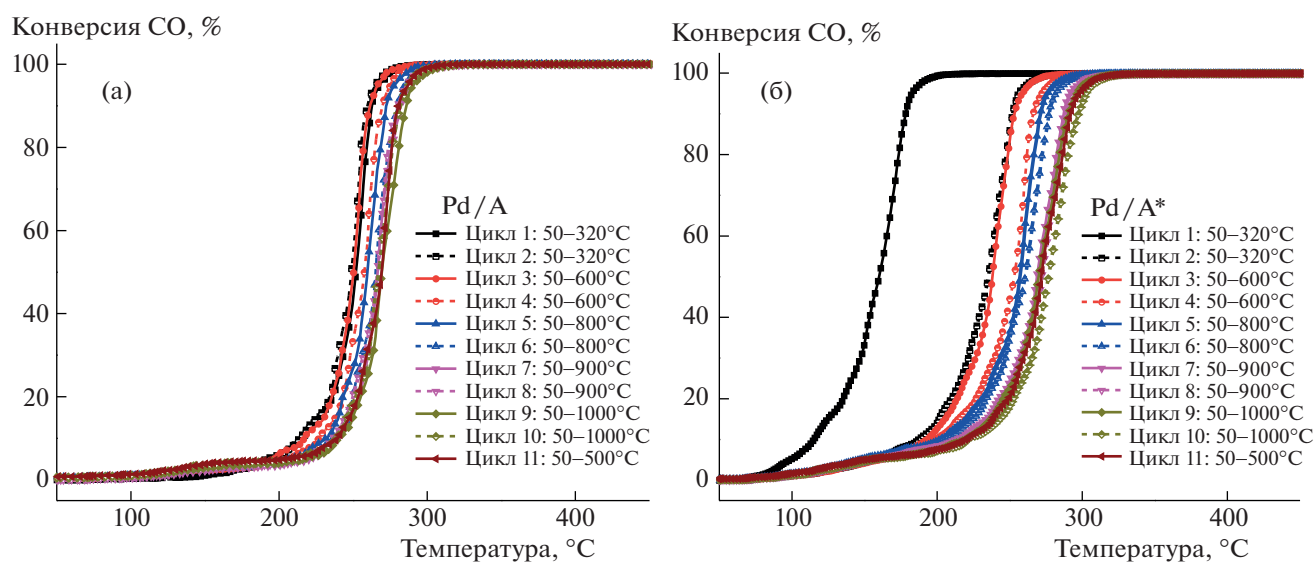


Рис. 3. Температурные зависимости конверсии CO в режиме ФТС для образцов Pd/A (а) и Pd/A* (б).

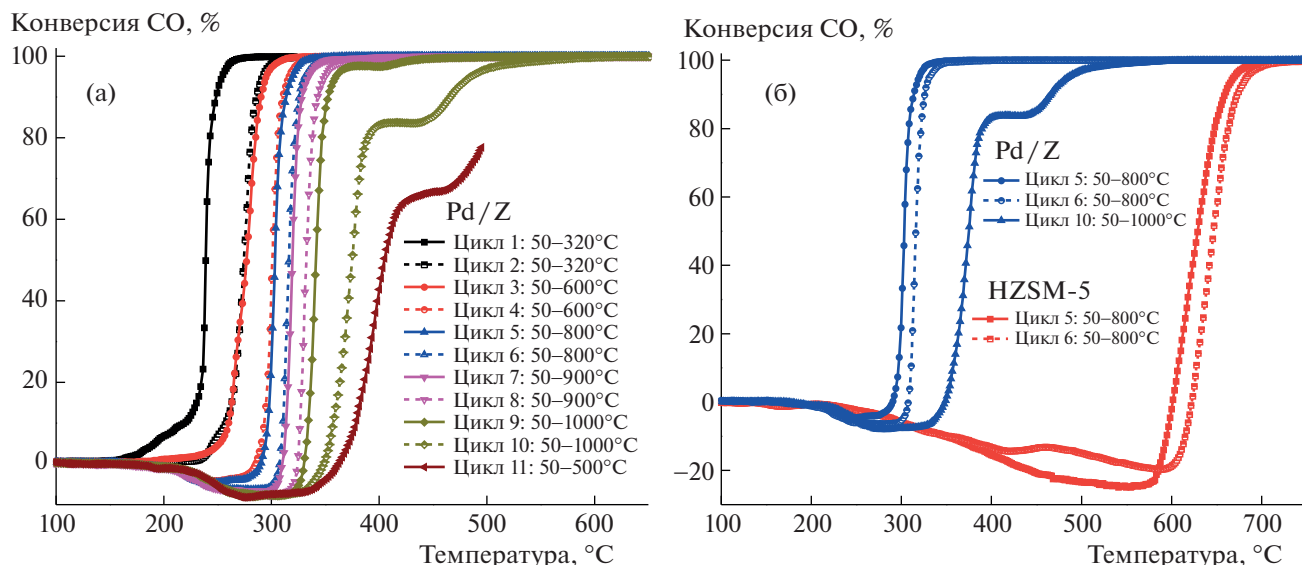


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии СО в режиме ФТС для образца Pd/Z (а) и сопоставление активности образца Pd/Z и исходного цеолита (б).

ства. Палладий в каналах цеолита локализуется вблизи кислотных центров и модифицирует их, тем самым повышая сорбционную емкость по отношению к углеводородам. Этим объясняются появление сорбционного эффекта в последующих циклах и снижение активности в окислении СО, поскольку концентрация палладия на внешней поверхности цеолита уменьшилась. Нагрев образца до 600°C в конце третьего цикла приводит к отклонению кривой четвертого цикла в область отрицательных значений конверсии, что свидетельствует о выделении СО. Источником СО служат углеводороды (пропилен, толуол), адсорбированные на цеолите и претерпевающие неполное окисление при температурах 250–350°C. Данный факт указывает на то, что уже при 600°C начинается взаимодействие нанесенного палладия с цеолитом, приводящее к модификации сорбционных центров. Для подтверждения данного заключения на рис. 4б сопоставлены температурные зависимости конверсии СО на катализаторе Pd/Z и исходном цеолите. Видно, что в отсутствие палладия количество выделяемого СО в интервале 250–350°C за счет неполного окисления адсорбированных углеводородов значительно ниже. Сорбционный эффект для чистого цеолита существенно смещен в область более высоких температур.

Дальнейшее повышение температуры реакционной среды вплоть до 900°C усиливает данный сорбционный эффект на катализаторе Pd/Z — продолжается падение активности, свидетельствующее об уменьшении доли палладия в активной форме, и расширение области выделения дополнительного количества СО, указывающее на

повышение концентрации и силы сорбционных центров, модифицированных палладием. В конечном итоге, нагрев до 1000°C, судя по формам экспериментальных кривых, инициирует процессы, приводящие к разрушению структуры цеолита и частичной блокировке активных форм палладия (циклы 10–11).

Следует отметить, что цеолитсодержащие материалы в составе каталитических блоков нейтрализации отходящих газов автомобильных двигателей, как правило, применяют для решения так называемой проблемы холодного старта [41, 43–45]. Суть проблемы заключается в проскоке несгоревших углеводородов через катализатор без превращения при запуске двигателя, когда температура отходящих газов ниже температуры работы катализатора [46, 47]. Таким образом, миграция палладия, приводящая к усилению адсорбционной функции и ухудшению окислительной активности, не является негативным явлением для данного типа материалов.

ВЫВОДЫ

Новые подходы к синтезу гетерогенных катализаторов открывают возможности создания низкопроцентных катализаторов нейтрализации отходящих газов автомобильных двигателей с заданными свойствами. В настоящей работе продемонстрированы преимущества метода лазерного электродиспергирования для приготовления палладий-содержащих катализаторов на основе оксида алюминия и цеолита HZSM-5. Образцы проявляют высокую каталитическую активность в окислении СО. Причины повышенной актив-

ности – высокая дисперсность и доступность активных компонентов (наночастиц палладия) для реагентов. Устойчивость к агрегации наблюдается для катализатора на основе оксида алюминия, что существенно отличает его от аналога, приготовленного традиционным методом пропитки носителя по влагеомкости. Для палладий-содержащего образца на основе цеолита в условиях форсированного термического старения происходит миграция наночастиц палладия с внешней поверхности носителя внутрь каналов и локализация вблизи кислотных центров. Модификация этих центров палладием увеличивает их сорбционные свойства по отношению к углеводородам, что приводит к появлению сорбционного эффекта на температурных зависимостях конверсии СО. В работе продемонстрирована перспективность применения метода ЛЭД для синтеза эффективных катализаторов со сверхнизким содержанием палладия. При подборе оптимального носителя необходимо учитывать реакционные условия при дальнейшей эксплуатации катализаторов. Эффекты, обнаруженные для катализатора Pd/HZSM-5, представляют интерес с фундаментальной точки зрения в части разработки углеводородных ловушек для решения проблемы холодного старта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (тема № 0040-2019-0010), ИК им. Г.К. Борескова СО РАН (тема № АААА-А21-121011390054-1) и МГУ имени М.В. Ломоносова (тема № АААА-А21-121011590090-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chinchilla R., Nájera C.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 114. № 3. P. 1783–1826.
<https://doi.org/10.1021/cr400133p>
2. *McCarthy S., Braddock D.C., Wilton-Ely J.D.E.T.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 442. P. 213925
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213925>
3. *Mondal S., Ballav T., Biswas K., Ghosh S., Ganesh V.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. V. 2021. № 33. P. 4566–4602.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.202100312>
4. *Chernyshev V.M., Ananikov V.P.* // *ACS Catal.* 2022. V. 12. № 2. P. 1180–1200.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04705>
5. *Datye A.K., Bravo J., Nelson T.R., Atanasova P., Lyubovskiy M., Pfeifferle L.* // *Appl. Catal., A.* 2000. V. 198. № 1–2. P. 179–196.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00512-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00512-8)
6. *Monteiro R.S., Dieguez L.C., Schmal M.* // *Catal. Today.* 2001. V. 65. № 1. P. 77–89.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00547-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00547-2)
7. *Chen M.S., Cal Y., Yan Z., Gath K.K., Axnanda S., Goodman D.W.* // *Surf. Sci.* 2007. V. 601. № 23. P. 5326–5331.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.08.019>
8. *Iglesias-Juez A., Hungría A.B., Martínez-Arias A., Anderson J.A., Fernández-García M.* // *Catal. Today.* 2009. V. 143. № 3–4. P. 195–202.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.013>
9. *Martín J.C., Suarez S., Yates M., Ávila P.* // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 150. № 1. P. 8–14.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.050>
10. *Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Mishakov I.V., Medvedev D.A., Noskov A.S.* // *Appl. Catal., B.* 2011. V. 103. № 3–4. P. 397–403.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.002>
11. *Ziaei-Azad H., Khodadadi A., Esmaeilnejad-Ahranjani P., Mortazavi Y.* // *Appl. Catal., B.* 2011. V. 102. № 1–2. P. 62–70.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.025>
12. *Shen M., Wei G., Yang H., Wang J., Wang X.* // *Fuel.* 2013. V. 103. P. 869–875.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.040>
13. *Say Z., Dogac M., Vovk E.I., Kalay Y.E., Kim C.H., Li W., Ozensoy E.* // *Appl. Catal., B.* 2014. V. 154–155. P. 51–61.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.038>
14. *Onn T.M., Monai M., Dai S., Fonda E., Montini T., Pan X.Q., Graham G.W., Fornasiero P., Gorte R.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 14. P. 4841–4848.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b12900>
15. *Spezzati G., Benavidez A.D., DeLaRiva A.T., Su Y., Hofmann J.P., Asahina S., Olivier E.J., Neethling J.H., Miller J.T., Datye A.K., Hensen E.J.M.* // *Appl. Catal., B.* 2019. V. 243. P. 36–46.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.015>
16. *Lin S., Yang X., Yang L., Zhou R.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 47. P. 37353–37359.
<https://doi.org/10.1039/c5ra02797g>
17. *Li L., Zhang N., Huang X., Liu Y., Li Y., Zhang G., Song L., He H.* // *ACS Catal.* 2018. V. 8. № 4. P. 3222–3231.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00358>
18. *Vedyagin A.A., Shubin Y.V., Kenzhin R.M., Plyusnin P.E., Stoyanovskii V.O., Volodin A.M.* // *Top. Catal.* 2018. V. 62. № 1–4. P. 305–314.
<https://doi.org/10.1007/s11244-018-1093-0>
19. *Cai L., Wang K.-C., Zhao M., Gong M.-C., Chen Y.-Q.* // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2009. V. 25. № 5. P. 859–863.
<https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20090506>
20. *Tzimpilis E., Moschoudis N., Stoukides M., Bekiaroglou P.* // *Appl. Catal., B.* 2008. V. 84. № 3–4. P. 607–615.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.05.016>
21. *Gopinath R., Seshu Babu N., Vinod Kumar J., Lingaiah N., Sai Prasad P.S.* // *Catal. Lett.* 2007. V. 120. № 3–4.

- P. 312–319.
<https://doi.org/10.1007/s10562-007-9287-2>
22. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Kenzhin R.M., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Mishakov I.V. // *Top. Catal.* 2017. V. 60. № 1–2. P. 152–161.
<https://doi.org/10.1007/s11244-016-0726-4>
23. Forsythe R.C., Cox C.P., Wilsey M.K., Müller A.M. // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 13. P. 7568–7637.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01069>
24. Zhang J., Chaker M., Ma D. // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 489. P. 138–149.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.050>
25. Иногамов Н.А., Петров Ю.В., Хохлов В.А., Жаховский В.В. // *ТВТ.* 2020. V. 58. № 4. P. 689–706.
<https://doi.org/10.31857/s0040364420040043>
26. Lokteva E.S., Peristy A.A., Kavalerskaya N.E., Golubina E.V., Yashina L.V., Rostovshchikova T.N., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V. // *Pure Appl. Chem.* 2012. V. 84. № 3. P. 495–508.
<https://doi.org/10.1351/pac-con-11-07-12>
27. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // *Журн. физ. химии.* 2021. V. 95. № 3. P. 348–373.
<https://doi.org/10.31857/s0044453721030183>
28. Кожевин В.М., Ростовщикова Т.Н., Явсин Д.А., Забелин М.А., Смирнов В.В., Гуревич С.А., Ясиевич И.Н. // *ДАН.* 2002. V. 387. № 6. P. 785–788.
29. Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Egorova T.B., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Yermakov A.Y. // *Pure Appl. Chem.* 2018. V. 90. № 11. P. 1685–1701.
<https://doi.org/10.1515/pac-2018-0207>
30. Bryzhin A.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N. // *ChemCatChem.* 2020. V. 12. № 17. P. 4396–4405.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202000501>
31. Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Golubina E.V., Lokteva E.S., Krotova I.N., Nikolaev S.A., Maslakov K.I., Yavsin D.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 4. P. 812–818.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-0938-y>
32. Lokteva E.S., Rostovshchikova T.N., Kachevskii S.A., Golubina E.V., Smirnov V.V., Stakheev A.Y., Telegina N.S., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A. // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. № 5. P. 748–755.
<https://doi.org/10.1134/s0023158408050212>
33. Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Shilina M.I., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Slavinskaya E.M. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 536. P. 147656
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147656>
34. Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н., Маслаков К.И., Удалова О.В., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Шилина М.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. V. № 6. P. 1179–1193.
35. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Mishakov I.V. // *Catal. Today.* 2017. V. 293–294. P. 73–81.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.010>
36. Vedyagin A.A., Plyusnin P.E., Rybinskaya A.A., Shubin Y.V., Mishakov I.V., Korenev S.V. // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 102. P. 196–202.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.038>
37. Vedyagin A.A., Kenzhin R.M., Tashlanov M.Y., Stoyanovskii V.O., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Mishakov I.V., Kalinkin A.V., Smirnov M.Y., Bukhtiyarov V.I. // *Emiss. Control Sci. Technol.* 2019. V. 5. № 4. P. 363–377.
<https://doi.org/10.1007/s40825-019-00133-2>
38. Vedyagin A.A., Stoyanovskii V.O., Kenzhin R.M., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Volodin A.M. // *Mater. Sci. Forum.* 2019. V. 950. P. 185–189.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.950.185>
39. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Rogov V.A., Medvedev D.A., Mishakov I.V. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. V. 130. № 3. P. 1865–1874.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6530-y>
40. Pillo T., Zimmermann R., Steiner P., Hüfner S. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997. V. 9. № 19. P. 3987–3999.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/19/018>
41. Temerev V.L., Vedyagin A.A., Iost K.N., Pirutko L.V., Cherepanova S.V., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Trenikhin M.V., Shlyapin D.A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2019. V. 127. № 2. P. 945–959.
<https://doi.org/10.1007/s11144-019-01588-8>
42. Starokon E.V., Vedyagin A.A., Pirutko L.V., Mishakov I.V. // *J. Porous Mater.* 2015. V. 22. № 2. P. 521–527.
<https://doi.org/10.1007/s10934-015-9922-z>
43. Temerev V.L., Vedyagin A.A., Afonassenko T.N., Iost K.N., Kotolevich Y.S., Baltakhinov V.P., Tsyrunnikov P.G. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2016. V. 119. № 2. P. 629–640.
<https://doi.org/10.1007/s11144-016-1060-3>
44. Kustov L., Golubeva V., Korableva A., Anischenko O., Yegorushina N., Kapustin G. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. V. 260. P. 54–58.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.050>
45. Kim H., Jang E., Jeong Y., Kim J., Kang C.Y., Kim C.H., Baik H., Lee K.-Y., Choi J. // *Catal. Today.* 2018. V. 314. P. 78–93.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.008>
46. Yusuf A.A., Inambao F.L. // *Case Stud. Therm. Eng.* 2019. V. 14. P. 100417.
<https://doi.org/10.1016/j.csite.2019.100417>
47. Reiter M.S., Kockelman K.M. // *Transportation Research Part D.* 2016. V. 43. P. 123–132.
<https://doi.org/10.1016/j.trd.2015.12.012>

NEW APPROACHES TO THE SYNTHESIS OF CATALYSTS WITH REDUCED PALLADIUM CONTENT FOR NEUTRALIZATION OF AUTOMOBILE EXHAUST GASES

**T. N. Rostovshchikova^{a,#}, M. I. Shilina^a, S. A. Gurevich^b, D. A. Yavsin^b,
G. B. Veselov^c, and A. A. Vedyagin^c**

^aLomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

^bIoffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 Saint Petersburg, Russian Federation

^cBoriskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

[#]E-mail: t.rost50@mail.ru

Method of laser electrodispersion was used as an alternative approach to the chemical synthesis of palladium-containing catalysts. The catalysts based on alumina and HZSM-5 zeolite prepared in this way exhibit high catalytic activity and stability at ultralow palladium content (0.03 wt. %) in a model reaction of CO oxidation under conditions of prompt thermal aging. According to XPS and TEM data, palladium is predominantly stated as Pd⁰, and it almost completely fills the support surface in the form of highly dispersed particles about 2.0 nm in size. The deposition of palladium does not worsen the textural characteristics of both supports. The modification of zeolite with palladium increases sorption properties with respect to hydrocarbons, which leads to the appearance of a sorption effect on the temperature dependences of CO conversion. The palladium-containing alumina-based catalyst showed the best thermal treatment stability up to 1000°C.

Keywords: synthesis of the catalysts, palladium nanoparticles, aluminum oxide, zeolite HZSM-5, carbon monoxide oxidation, thermal stability