

УДК 544.023.2:542.493:544.72:546.55

СОСТОЯНИЕ ПЛАТИНЫ В ВЫСОКОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/CeO₂ ПО ДАННЫМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**А.И. Стадниченко^{1,2}, В.В. Муравьев^{1,2}, В.А. Светличный³, А.И. Боронин^{1,2}**¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: stad@catalysis.ru

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия*³*Томский государственный университет, Россия**Статья поступила 27 марта 2017 г.*

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было проведено детальное исследование состояния компонентов высокоэффективных катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода Pt/CeO₂. Используя прецизионную калибровку спектров относительно внутреннего стандарта и процедуру разложения спектров Ce3d и Pt4f на элементарные дублеты, были установлены особенности взаимодействия платины с решеткой оксида церия. Показано, что при использовании метода соосаждения, в зависимости от качества исходных растворов, возможно получение как гомогенных твердых растворов платины в решетке оксида церия, так и растворов, содержащих полиатомные ассоциаты платины типа (PtO)_m. Установлено, что при хранении гомогенных твердых растворов PtCeO_x на воздухе при комнатной температуре происходит медленный процесс перехода гомогенных растворов в состояние растворов с ассоциатами платины. Также были исследованы механические смеси наночастиц металлической платины и оксида церия, синтезированных методом лазерной абляции, по ходу их прокаливании на воздухе. Полученные на основе Pt4f спектров результаты полностью подтверждают специфику взаимодействия платины с оксидом церия.

DOI: 10.15372/JSC20170612

Ключевые слова: платина, оксид церия, твердые растворы, РФЭС.**ВВЕДЕНИЕ**

Применение металлов платиновой группы (МПП) и оксидов элементов с переменной валентностью является одной из наиболее эффективных химических комбинаций для синтеза катализаторов окисления. Комбинация МПП с оксидом церия позволяет получать активные катализаторы окисления различных углеводородов и СО, восстановления оксида азота, окисления спиртов, альдегидов и других органических веществ [1–3]. Катализаторы МПП—CeO₂ настолько активны, что могут с высокой скоростью осуществлять окисление монооксида углерода при комнатной температуре и даже ниже. Механизм действия катализаторов МПП—CeO₂, способных к низкотемпературному окислению монооксида углерода, до сих пор не ясен. Считается, что непосредственное окисление молекул СО происходит за счет кислорода катализатора по механизму Марса—ван Кревелена [4, 5]. Для того чтобы активность катализатора при низкой температуре была высокой, кислород должен находиться в высокореакционноспособной форме. Этот каталитически активный кислород возникает вследствие специфического взаимодействия МПП и оксида церия, называемого как сильное взаимодействие металл—носи-

тель [6—8]. На данный момент такой тип взаимодействия интенсивно изучается в основном на примере палладия и платины. Выяснено, что катализатор в активном состоянии характеризуется различными состояниями активного компонента [9, 10]. Так, для катализаторов Pt—CeO₂ установлено, что платина в основном находится в ионном состоянии в виде Pt²⁺ и Pt⁴⁺, которые ответственны за низкотемпературное окисление СО [11, 12]. В работе Капер и др. [13], напротив, утверждается, что каталитически активным состоянием платины в Pt-цериевых катализаторах являются кластеры металлической платины, стабилизированные на поверхности частиц CeO₂. Также идет дискуссия относительно стабилизации ионной платины Pt²⁺ или Pt⁴⁺ либо в составе оксидных наноструктур типа PtO, PtO₂, либо в составе твердого раствора Pt_xCe_{1-x}O_{2-δ}.

Следует отметить, что указанные проблемы в изучении катализаторов Pt—CeO₂ во многом связаны с их высокой лабильностью, которая определяется подвижностью и реакционной способностью кислорода. При хранении эти катализаторы могут взаимодействовать с парами воды и углеводородными примесями атмосферы уже при комнатной температуре. Этот эффект "старения" катализаторов был обнаружен нами при повторной работе с катализаторами в течение года и более. В данной работе с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии рассматривается генезис состояний платины, первоначально синтезированной в составе гомогенного твердого раствора Pt_xCe_{1-x}O_{2-δ}. Полученные данные из анализа химических сдвигов дублета Pt4f показали расслоение гомогенных растворов с переходом части ионов платины в ассоциированное состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились на фотоэлектронном спектрометре ES-300 KRATOS производства фирмы Kratos Analytical (Великобритания). Величина остаточного давления фоновых газов в ходе экспериментов не превышала 1×10^{-9} мбар. Для возбуждения фотоэлектронов использовали немонахроматизированное первичное излучение линии MgK_α ($h\nu = 1253,6$ эВ). Рассеиваемая мощность рентгеновского излучения в экспериментах была равна 80 Вт. Восстановление образцов воздействием рентгеновского пучка зафиксировано не было. Спектрометр был откалиброван по линиям Au4f_{7/2} с $E_{св} = 84,0$ эВ и Cu2p_{3/2} с $E_{св} = 932,7$ эВ [14]. Запись спектров РФЭС производили в режиме постоянной энергии пропускания ($h\nu$) анализатора. Регистрацию обзорных спектров производили с $h\nu = 100$ эВ, а прецизионных спектров линий Pt4f, Ce3d, O1s и C1s проводили с $h\nu = 20$ эВ и с шагом по энергии 0,1 эВ. В этом случае ширина пика на полувысоте для эталонной линии Au4f_{7/2} составила 1,3 эВ. Для обработки полученных данных и анализа спектров была использована программа XPS CALC, апробированная ранее на целом ряде систем [15—17], а также стандартные графические пакеты. Разложение на компоненты производили аппроксимацией пиков суммой функций Лоренца и Гаусса за вычетом фона по Ширли. Металлическое состояние платины аппроксимировали функцией Дониака—Санджика. Ошибка процедур вычитания фона и разложения на индивидуальные компоненты не превышала 1 %.

В работе были исследованы образцы катализаторов Pt/CeO₂, приготовленные методом осаждения. Данная методика приготовления характеризуется максимальным перемешиванием на атомном уровне исходных компонентов, что позволяет получить идеальные твердые растворы. Поэтому правильнее обозначать исследованные образцы как Pt_xCe_{1-x}O_{2-δ} или, для простоты, как PtCeO₂. В данной работе загрузка платины варьировалась в пределах от 1 до 8 вес.%. Были изучены катализаторы, содержащие 1,1, 4,9 и 8,3 вес.% Pt. Для краткости данные образцы будут в дальнейшем обозначаться как 1%PtCeO₂, 5%PtCeO₂ и 8%PtCeO₂. Для подтверждения наблюдаемых эффектов в работе исследовался образец, состоящий из смеси наноструктурированных форм металлической платины и оксида церия, полученных с применением метода лазерной абляции [18], и формально соответствующий составу 4,65%Pt/CeO₂. Данный образец в дальнейшем будет обозначаться как 5%Pt/CeO₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследованные образцы катализаторов по данным РФЭС содержат на поверхности платину, церий, кислород и углерод. Углерод является традиционной примесью в виде аморфного элементарного углерода и углеводородных остатков при исследованиях поверхности любых оксидов, не прошедших дополнительную очистку в вакуумных камерах спектрометра. Других примесей на уровне чувствительности метода РФЭС на поверхности обнаружено не было. Так как образцы катализаторов являются, по существу, высокодисперсным оксидом церия, проявляющим полупроводниковые свойства, то для всех исследованных образцов наблюдалось зарядное состояние поверхности образца при исследованиях РФЭС. Поэтому все полученные спектры были откалиброваны по внутреннему стандарту, в качестве которого была выбрана линия $Ce3d U'''$, характеризуемая $E_{св}(Ce3d U''') = 916,7$ эВ [19, 20]. Данная линия соответствует компоненте $3d_{3/2}$ от ионов Ce^{4+} в составе флюоритной решетки оксида церия. Эта компонента U''' характеризуется высокой интенсивностью, так как оксид CeO_2 является основным носителем катализатора. Кроме того, компонента U''' не перекрывается с другими пиками сложной линии $Ce3d$, что делает определение положения максимума U''' достаточно точным и независимым от процедуры разложения спектра $Ce3d$ на индивидуальные компоненты.

Следует отметить, что при калибровке спектров по положению пика U''' значение энергии связи $E_{св}(C1s)$ составляет $285,1 \pm 0,1$ эВ, что является типичным значением для поверхностного углерода на оксиде церия [21]. В данной работе пик углерода не использовался в качестве внутреннего стандарта при калибровке спектров, так как исследуемые образцы являются высокоактивными катализаторами, способными вести реакцию окисления CO при комнатной температуре. В результате углерод на поверхности может, с одной стороны, быть продуктом реакции взаимодействия с монооксидом углерода, с другой стороны его концентрация и состояние на поверхности катализатора могут изменяться от времени вследствие сторонней реакции с кислородом. Эти факторы делают линию C1s менее надежным стандартом, чем линия $Ce3d U'''$.

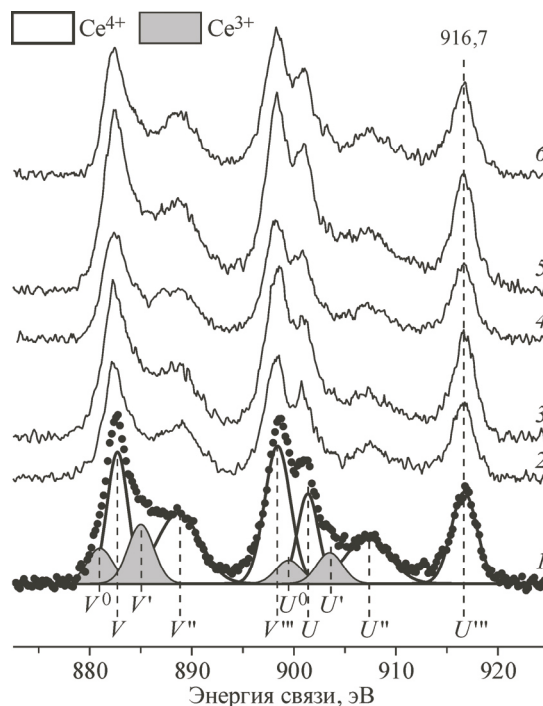
Для всех исследованных образцов узкий спектральный район $Ce3d$ был подвергнут процедуре разложения на индивидуальные компоненты. Пример разложения выполнен по модели, предложенной в [19, 21, 22], и приведен для исходного образца 1%PtCeO₂ на рис. 1, 1. Спектр состоит из трех дублетов, относящихся к ионам Ce^{4+} (жирные линии), и двух дублетов, относящихся к ионам Ce^{3+} (серая заливка). Аналогичная процедура разложения была произведена для $Ce3d$ районов остальных образцов (на рис. 1 не приведены). На основании проведенного разложения по формуле

$$x = S_{Ce^{3+}} / [S_{Ce^{3+}} + S_{Ce^{4+}}],$$

где $S_{Ce^{3+}}$ и $S_{Ce^{4+}}$ — сумма площадей основных пиков и сателлитов, относящихся к зарядовым состояниям Ce^{3+} (U^0/V^0 , U^1/V^1) и Ce^{4+} (U^2/V^2 , U^3/V^3) соответственно была вычислена доля ионов Ce^{3+} в решетке CeO_2 . Она составила от 12 до 20 %, что не выходит за рамки типичных значений, наблюдаемых для высокодисперсных порошков оксида церия [21—23]. Стоит отметить, что появление ионов Ce^{3+} связано с образованием кислородных вакансий, которые являются особенностью флюоритной фазы [24, 25].

Рис. 1. Спектры $Ce3d$ для исходных (кр. 1, 2, 3) и составленных (кр. 4, 5, 6) образцов катализаторов 1%PtCeO₂, 8%PtCeO₂, 5%PtCeO₂ соответственно.

На примере 1 приведено типичное разложение спектра $Ce3d$



Т а б л и ц а 1

Химический состав поверхности исследованных катализаторов, ат.%

Образец	Pt	C	O	Ce	Ce ³⁺ /Ce _{общ}
1%PtCeO ₂ свежий*	0,56	16,7	51,0	31,7	0,20
1%PtCeO ₂ состаренный**	0,56	17,8	48,3	33,3	0,12
8%PtCeO ₂ свежий	1,65	16,2	51,8	30,4	0,15
8%PtCeO ₂ состаренный	1,67	16,4	49,5	32,4	0,12
5%PtCeO ₂ свежий	0,61	11,3	47,6	40,5	0,16
5%PtCeO ₂ состаренный	0,63	17,3	51,9	30,2	0,13
5%Pt/CeO ₂ суш.	0,04	24,4	47,5	28,1	0,21
5%Pt/CeO ₂ T _{прок} = 450 °C	0,05	21,3	48,0	30,7	0,20
5%Pt/CeO ₂ T _{прок} = 600 °C	0,34	20,6	49,8	29,3	0,13
5%Pt/CeO ₂ T _{прок} = 900 °C	0,49	22,4	51,4	25,7	0,10

* Измерения проведены сразу же после синтеза образца.

** Измерения проведены через 1 год хранения образца в обычных условиях.

Данные о количественном и качественном составе образцов приведены в табл. 1. Видно, что во всех образцах содержится приблизительно одинаковое количество углеродных примесей на поверхности — порядка 15 ат.%. Следует отметить тот факт, что по химическому составу свежие и состаренные образцы не отличаются — количество наблюдаемой платины как активного компонента катализаторов полностью совпадает. При этом в состаренных образцах значительно уменьшается доля Ce³⁺, что можно связать с релаксацией решетки и переходу к наиболее устойчивому состоянию за счет уменьшения числа кислородных вакансий. При этом доля Ce³⁺ не достигает экспериментально установленного минимально возможного значения для диоксида церия ~7 %.

На рис. 2 представлены спектры Pt4f с их разложением на индивидуальные S—O дублеты для всех исследованных образцов. В табл. 2 приведены значения $E_{cb}(Pt4f_{7/2})$ выделенных дублетов, а также вклад каждого дублета в интегральный спектр Pt4f. Из рис. 2 (спектры 1, 2) и табл. 2 видно, что исходные образцы катализаторов, приготовленные из свежего раствора нитрата платины (1%PtCeO₂ и 8%PtCeO₂), характеризуются основным состоянием платины с $E_{cb}(Pt4f_{7/2}) = 73,0$ эВ. Для образца, содержащего 1 % платины, данное состояние является единственным. В полном соответствии со справочными и литературными данными [26, 27] это состояние следует отнести к иону Pt²⁺. Конкретно для платины в составе оксида PtO характерна энергия связи $E_{cb}(Pt4f) = 72,5$ эВ [17], которая на 0,5 эВ ниже, чем полученное нами значение для катализаторов Pt/CeO₂. Данный сдвиг линии Pt4f относительно иона Pt²⁺ определяется матричным эффектом, поэтому такое состояние следует отнести к ионам платины Pt²⁺ в составе твердого раствора замещения Pt_xCe_{1-x}O_{2-δ}, что согласуется с литературными данными, полученными ранее методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии [28, 29].

Для исходного образца 8%PtCeO₂ наряду с основным состоянием Pt²⁺ наблюдается два дополнительных состояния, характеризующихся низкоинтенсивными дублетами с $E_{cb}(Pt4f_{7/2}) = 71,1$ и 74,5 эВ соответственно (см. рис. 2, 2). Первый из них, очевидно, может быть отнесен к металлической платине [17, 26, 30], появляющейся на поверхности катализатора в виде наночастиц после прокаливания при температурах выше 600 °C. Второе состояние с $E_{cb}(Pt4f_{7/2}) = 74,5$ эВ формально относится к Pt⁴⁺. Полученное нами значение несколько выше, чем энергия связи платины в оксиде PtO₂ [17, 26]. Так же как и для состояния Pt²⁺, эта форма платины может быть надежно интерпретирована как ионы Pt⁴⁺ в составе твердого раствора Pt_xCe_{1-x}O_{2-δ}, кото-

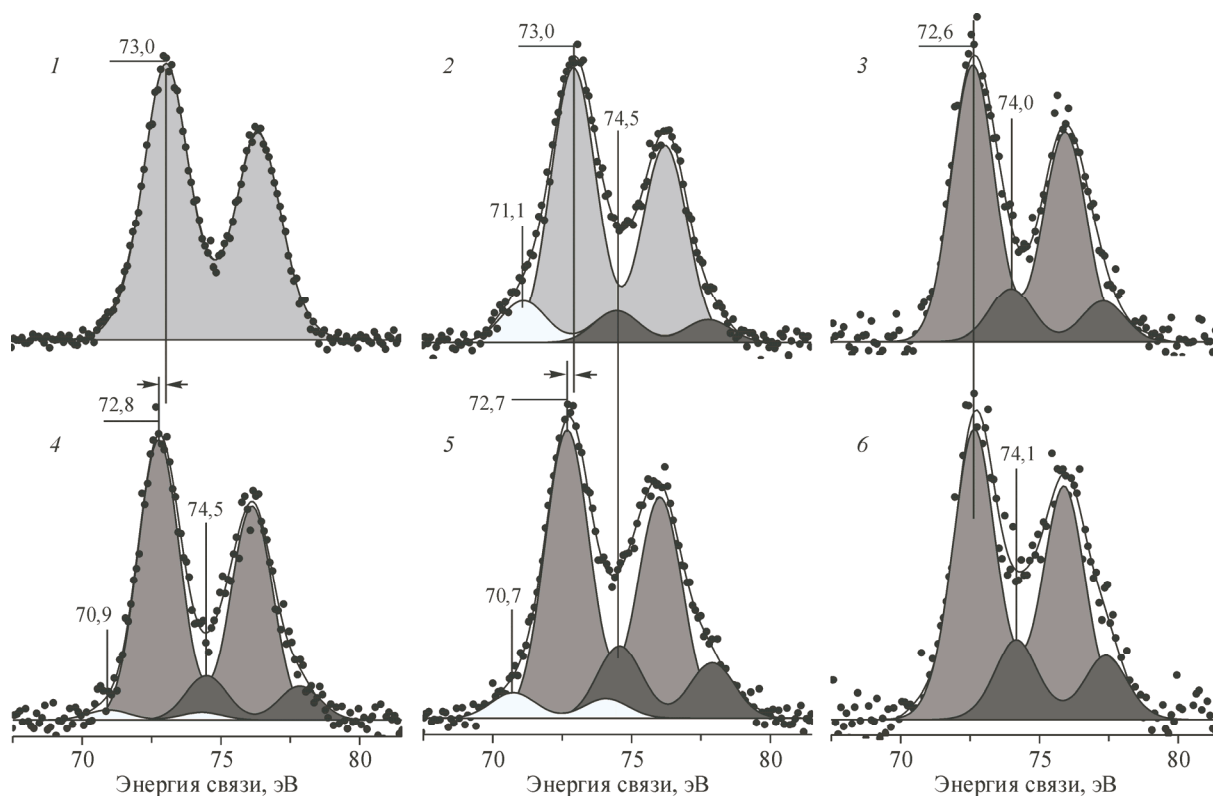


Рис. 2. Спектры Pt4f с их разложением на компоненты для исходных (кр. 1, 2, 3) и состаренных (кр. 4, 5, 6) образцов катализаторов 1%PtCeO₂, 8%PtCeO₂, 5%PtCeO₂ соответственно. Спектры 1 и 2 получены от свежего образца, синтезированного из свежего раствора нитрата платины, спектр 3 получен от образца, синтезированного из состаренного раствора нитрата платины

рый в данном случае может быть записан как Pt²⁺_mPt⁴⁺_nCeO_{2-δ}, где индексы *m* и *n* определяются загрузкой платины, условиями синтеза и температурой прокалики катализатора.

Анализ индивидуальных состояний платины в случае исходного образца 5%PtCeO₂, полученного из состаренного раствора нитрата платины, выявил значительные отличия. Из разло-

Т а б л и ц а 2

Зарядовое состояние платины в исследованных образцах — энергия связи и доля от общего количества

Образец	Pt, ат. %	Pt _{мет}		Pt ²⁺		Pt ⁴⁺	
		E _{св} , эВ	Доля	E _{св} , эВ	Доля	E _{св} , эВ	Доля
1%PtCeO ₂ свежий	0,56	—	0,00	73,0	1,00	—	0,00
1%PtCeO ₂ состаренный	0,56	70,9	0,03	72,8	0,84	74,5	0,13
8%PtCeO ₂ свежий	1,65	71,1	0,12	73,0	0,79	74,5	0,09
8%PtCeO ₂ состаренный	1,67	70,7	0,07	72,7	0,75	74,5	0,19
5%PtCeO ₂ свежий	0,61	—	0,00	72,6	0,84	74,0	0,16
5%PtCeO ₂ состаренный	0,63	—	0,00	72,6	0,78	74,1	0,22
5%Pt/CeO ₂ суш.	0,04	71,2	0,76	72,7	0,24	—	0,00
5%Pt/CeO ₂ T _{прок} = 450 °C	0,05	71,1	0,34	72,7	0,46	74,5	0,20
5%Pt/CeO ₂ T _{прок} = 600 °C	0,34	71,5	10,6	73,1	89,4	—	0,00
5%Pt/CeO ₂ T _{прок} = 900 °C	0,49	71,1	0,39	73,0	0,61	—	0,00

жения на индивидуальные компоненты (см. рис. 2, 3) видно, что платина представлена двумя состояниями, характеризуемыми $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 72,6$ и $74,0$ эВ соответственно. Эти два состояния могут быть отнесены к Pt^{2+} и Pt^{4+} в составе оксидов PtO и PtO_2 соответственно [17, 26]. Стоит отметить, что по данным ПЭМ и РФА данный образец также является твердым раствором PtCeO_x , в котором не наблюдается отдельных фаз, частиц платины или ее оксидов. Важно отметить, что платина в этом растворе, несмотря на в целом изотропное распределение по объему образца, представлена не индивидуальными ионами, а полиатомными вкраплениями — Pt—O—Pt—O— , для которых происходит понижение значения $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f)$. Такие микрогетерогенные структуры являются рентгеноаморфными и, скорее всего, не могут быть зафиксированы методом ПЭМВР, так как имеют размеры менее 1 нм. Однако в случае метода РФЭС, где на изменение энергии электронов основного уровня наибольшее влияние оказывает первая координационная сфера, платина в полиатомных — Pt—O—Pt—O— ассоциатах имеет энергию связи, приближающуюся к $E_{\text{св}}$ в оксидах PtO или PtO_2 . Различие в энергии связи, наблюдаемое для 5 % образца по сравнению с 1 и 8 % (см. табл. 2), связано с тем, что в данном растворе при синтезе катализатора 5%PtCeO₂ наряду с ионами Pt^{2+} исходно существовали полиядерные комплексы платины(II), которые при соосаждении с церием дают микрогетерогенный раствор PtCeO_2 .

Анализ зарядовых состояний платины в образцах, подвергнутых старению в течение года, приведен на рис. 2, 4, 5 и 6 для образцов 1%PtCeO₂, 8%PtCeO₂ и 5%PtCeO₂ соответственно. Из представленных данных видно, что образец 5%PtCeO₂, состоящий из микрогетерогенного твердого раствора PtCeO_x , содержащего изотропно распределенные ассоциаты $(\text{PtO})_m$ и $(\text{PtO}_2)_m$, не претерпел изменений (см. рис. 2, 3 и 6). Напротив, образцы гомогенных твердых растворов 1%PtCeO₂ и 8%PtCeO₂ изменились (см. рис. 2, 1, 2, 4, 5). Спустя год хранения образцов на воздухе состояние платины в них характеризуется тремя дублетами с $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 70,9; 72,7—72,8$ и $74,5$ эВ. Первый дублет, без сомнения, следует отнести к металлической платине на поверхности. Незначительный сдвиг в сторону меньших энергий связи по сравнению с эталонным значением для массивной платины можно объяснить в рамках поверхностного сдвига начальных состояний, характерного для атомов поверхности с более низкой координацией [31, 32]. Такой сдвиг может наблюдаться и в случае малых размеров частиц, когда доля поверхностных атомов с низкой координацией значительная.

Второй дублет, с $E_{\text{св}} = 72,7—72,8$ эВ, очевидно, относится к состоянию Pt^{2+} . Однако наблюдаемая энергия связи имеет промежуточное значение между значениями для PtO и гомогенного раствора PtCeO_x . Из этого экспериментального наблюдения следует, что в процессе старения в образцах происходит ассоциация ионов Pt^{2+} , в результате чего образуются микрогетерогенные вкрапления, близкие по структуре и стехиометрии к PtO . Третий дублет с $E_{\text{св}} = 74,5$ эВ не изменил своего положения в случае 8 % образца. Однако его относительный вклад в общее количество платины вырос. В случае образца 1%Pt данное состояние отсутствовало в исходном образце и появилось в количестве ~13 % от общего количества наблюдаемой платины после старения (см. табл. 1). Тот факт, что свежие и состаренные образцы содержат одинаковое общее количество платины, позволяет исключить из рассмотрения процессы сегрегации платины на поверхность частицы или ее уход в глубь объема. Очевидно, что наблюдаемые изменения носят локальный характер и ассоциаты $(\text{PtO})_m$ распределяются по всему образцу изотропно.

Следует отметить, что по мере старения количество Pt^{4+} увеличивается одновременно с трансформацией Pt^{2+} из состояния изотропного твердого раствора в микрогетерогенный, что говорит о том, что идет реакция диспропорционирования платины. Ионы Pt^{2+} в составе идеального твердого раствора агрегируются в кластеры PtO и даже в металлические кластеры, в то время как часть платины окисляется до Pt^{4+} .

Для подтверждения сделанных выводов было проведено исследование механической смеси наночастиц металлической платины и оксида церия, полученных методом лазерной абляции в водных растворах [18]. Смесь наночастиц металлической платины и оксида церия исследовали методом РФЭС по мере увеличения температуры прокалики. Исходная механическая смесь

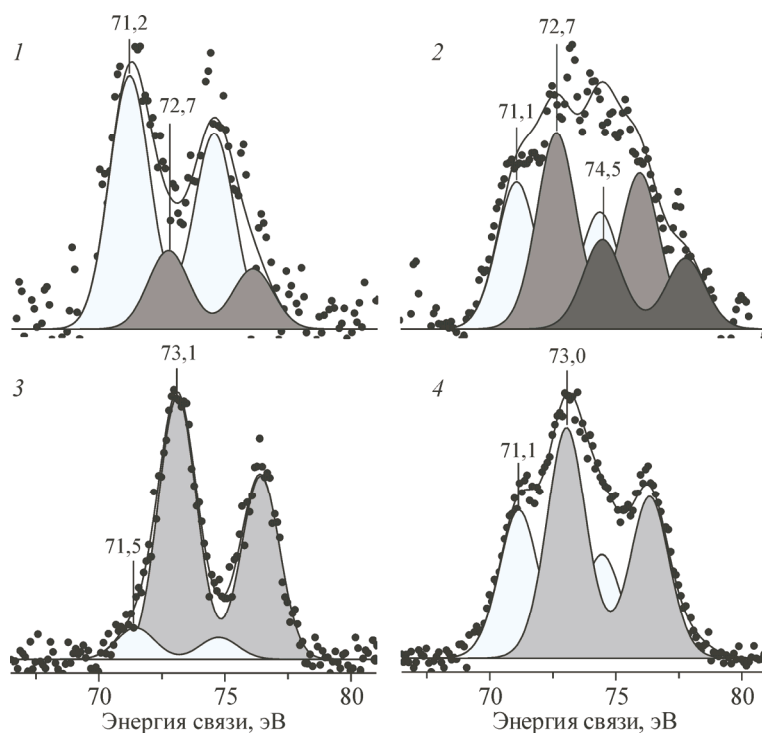


Рис. 3. Спектры Pt4f с их разложением на компоненты для смеси наночастиц Pt и CeO₂ (образец 5%Pt/CeO₂) после сушки (1) и прокалики при 450, 600 и 900 °С (2, 3 и 4 соответственно)

характеризуется частицами металлической платины размерами порядка 10 нм и оксида церия размерами 10—20 нм. Количество загруженной платины в образце составляло 4,6 вес.%, что близко к концентрациям платины в рассмотренных ранее образцах катализаторов 1—8 вес.%.

При прокалке на воздухе в образце происходит окисление платины и ее взаимодействие с оксидом церия. Для всех образцов данной серии калибровку также производили по линии Ce3d U''' (916,7 эВ). При этом доля Ce³⁺ составляла 21 % для исходного образца, а по мере увеличения $T_{\text{прок.}}$ доля Ce³⁺ снижалась (см. табл. 1). Разложение на индивидуальные компоненты спектров Pt4f для исходного и прокаленных при 450, 600 и 900 °С образцов представлены на рис. 3. Количественные данные, а также энергии связей наблюдаемых элементов представлены в табл. 1. Из рис. 3 видно, что исходный образец содержит в основном металлическую платину, с некоторой добавкой Pt²⁺ в составе оксида PtO, характеризуемую $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 71,1$ и 72,7 эВ соответственно. При этом следует отметить, что общее количество платины, наблюдаемое в спектрах, крайне мало (0,05 ат.%), что определяется морфологическим фактором из-за крупного размера исходных частиц платины. По мере увеличения температуры прокалики до 450 °С наблюдается переход платины в окисленные состояния: возрастает доля Pt²⁺ в составе PtO (72,7 эВ), а также появляется Pt⁴⁺, характеризуемая $E_{\text{св}} = 74,5$ эВ. Таким образом, можно сделать вывод о том, что происходит диспергирование платины и ее химическое взаимодействие с оксидом церия. При этом кластеры оксида платины не до конца растворяются в оксиде церия, что дает энергию связи, наблюдавшуюся ранее для микрогетерогенного раствора PtO—CeO₂. В составе образующегося поверхностного раствора стабилизируются ионы Pt⁴⁺, о чем говорит повышенная относительно PtO₂ энергия связи данного состояния.

Увеличение температуры обработки до 600 °С приводит к усилению процесса взаимодействия платины с оксидом церия, в результате чего доля металлического состояния платины становится минимальной — не более 10 % от общего количества платины. При этом основное состояние Pt²⁺ характеризуется уже $E_{\text{св}} = 73,1$ эВ, что соответствует гомогенному изотропному

раствору PtCeO_x, содержащему индивидуальные ионы Pt²⁺ и Pt⁴⁺. Дальнейшее увеличение температуры обработки до 900 °С приводит к тому, что часть платины выходит из объема твердого раствора в виде металлических частиц, характеризующихся $E_{св} = 71,1$ эВ. При этом количество платины, наблюдаемое в спектрах после данной температуры прокаливания, максимально (см. табл. 1), что подтверждает сегрегацию платины и ее локализацию на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение РФЭС для исследования состояния компонентов высокоэффективных катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода Pt/CeO₂ позволило установить особенности взаимодействия платины с решеткой оксида церия. Установлено, что при использовании метода соосаждения в зависимости от качества исходных растворов возможно получение как гомогенных твердых растворов платины в решетке оксида церия, так и растворов, содержащих полиатомные ассоциаты платины типа (PtO)_m. Показано, что при хранении гомогенных твердых растворов PtCeO_x на воздухе при комнатной температуре происходит медленный процесс перехода гомогенных растворов в состояние растворов с ассоциатами платины. Предполагается, что этот процесс связан с высокой подвижностью кислорода в решетке гомогенных растворов и его реакционной способностью на поверхности частиц катализатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0003).

Авторы выражают благодарность д.х.н. А.С. Ивановой за предоставленные образцы твердых растворов PtCeO₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shelef M. // Chem. Rev. – 1995. – **95**. – P. 209.
2. Yu W., Porosoff M., Chen J. // Chem. Rev. – 2012. – **112**. – P. 5780.
3. Zheng Y., Zheng Y., Xiao Y., Cai G., Wei K. // Catal. Commun. – 2013. – **39**. – P. 1.
4. Borekov G.K. // Adv. Catal. – 1965. – **15**. – P. 285.
5. Doornkamp C., Ponc V. // J. Mol. Catal. A Chem. – 2000. – **162**. – P. 19.
6. Bruix A., Lykhach Ya., Matolinová I., Neitzel A., Skála T., Tsud N., Vorokhta M., Stetsovych V., Ševčíková K., Mysliveček J., Fiala R., Václavů M., Prince K.C., Bruyère St., Potin V., Illas F., Matolín V., Libuda J., Neyman K.M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2014. – **53**. – P. 10525.
7. Campbell C.T. // Nat. Chem. – 2012. – **4**. – P. 597.
8. Gayen A., Priolkar K.R., Sarode P.R., Jayaram V., Hegde M.S., Subbanna G.N., Emura S. // Chem. Mater. – 2004. – **16**. – P. 2317.
9. Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zadesenets A.V., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Shubin Yu.V., Korenev S.V., Boronin A.I. // Appl. Catal. B Environ. – 2015. – **166-167**. – P. 91.
10. Bera P., Patil K.C., Jayaram V., Subbanna G.N., Hegde M.S. // J. Catal. – 2000. – **196**. – P. 293.
11. Hegde M.S., Bera P. // Catal. Today. – 2015. – **253**. – P. 40.
12. Fugane K., Mori T., Ou D.R., Suzuki A., Yoshikawa H., Masuda T., Uosaki K., Yamashita Yo., Ueda Sh., Kobayashi K., Okazaki N., Matolinova I., Matolin V. // Electrochim. Acta. – 2011. – **56**. – P. 3874.
13. Gatla S., Aubert D., Agostini G., Mathon O., Pascarelli S., Lunkenbein T., Willinger M.G., Kaper H. // ACS Catal. – 2016. – **6**. – P. 6151.
14. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / Д. Бриггс, М.П. Сих. – М.: Мир, 1987.
15. Podyacheva O.Yu., Stadnichenko A.I., Yashnik S.A., Stonkus O.A., Slavinskaya E.M., Boronin A.I., Puzynin A.V., Ismagilov Z.R. // Chinese J. Catal. – 2014. – **35**. – P. 960.
16. Svintsitskiy D.A., Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Zaikovskii V.I., Koshcheev S.V., Boronin A.I. // Kinet. Catal. – 2013. – **54**. – P. 497.
17. Svintsitskiy D.A., Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V., Zaikovskii V.I., Boronin A.I. // ChemPhysChem. – 2015. – **16**. – P. 3318.
18. 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. – **6**. – P. 6650.
19. Romeo M., Bak K., El Fallah J., Le Normand F., Hilaire L. // Surf. Interface Anal. – 1993. – **20**. – P. 508.

20. Danilova I.G., Slavinskaya E.M., Zaikovskii V.I., Ivanova A.S., Boronin A.I., Gulyaev R.V., Amosov Yu.I. // *Kinet. Catal.* – 2010. – **51**. – P. 143.
21. Gulyaev R.V., Stadnichenko A.I., Slavinskaya E.M., Ivanova A.S., Koscheev S.V., Boronin A.I. // *Appl. Catal. A Gen.* – 2012. – **439-440**. – P. 41.
22. Le Normand F., El Fallah J., Hilaire L., Légaré P., Kotani A., Parlebas J.C. // *Solid State Commun.* – 1989. – **71**. – P. 885.
23. Vorokhta M., Khalakhan I., Matolinová I., Nováková J., Haviar S., Lančok J., Novotný M., Yoshikawa H., Matolin V. // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – **396**. – P. 278.
24. Campbell C.T., Peden C.H.F. // *Science*. – 2005. – **309**. – P. 713.
25. Wang K., Chang Y., Lv L., Long Y. // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – **351**. – P. 164.
26. Moulder J.F., Strickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. A reference book of standart spectra for identification and interpretation of XPS data. – Division, USA: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics, 1992.
27. Österlund L., Kielbassa S., Werdinius C., Kasemo B. // *J. Catal.* – 2003. – **215**. – P. 94.
28. Bera P., Gayen A., Hegde M.S., Lalla N.P., Spadaro L., Frusteri F., Arena F. // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – **107**. – P. 6122.
29. Colussi S., Boaro M., De Rogatis L., Pappacena A., De Leitenburg C., Llorca J., Trovarelli A. // *Catal. Today*. – 2015. – **253**. – P. 163.
30. Kalinkin A.V., Smirnov M.Y., Nizovskii A.I., Bukhtiyarov V.I. // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. – 2010. – **177**. – P. 15.
31. Боронин А.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2000. – **2**, № 1. – С. 4.
32. Egelhoff Jr. W.F. // *Surf. Sci. Rep.* – 1987. – **6**. – P. 253.