

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НОСИТЕЛЯ  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$   
НА СТРУКТУРНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  В МЕТАНИРОВАНИИ  $\text{CO}_2$**

**Н.А. Харченко<sup>1,2</sup>, В.П. Пахарукова<sup>1</sup>, В.Н. Рогожников<sup>1</sup>, А.М. Горлова<sup>1</sup>,  
А.Ю. Гладкий<sup>1</sup>, Д.И. Потемкин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: n.kharchenko@g.nsu.ru

Статья поступила  
16.02.2026

С доработки  
01.04.2026

Принята к публикации  
01.04.2026

Исследовано влияние состава смешанных оксидов церия–циркония на структурную организацию и каталитическую активность в реакции метанирования  $\text{CO}_2$  рутениевых катализаторов  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$ ). Для структурной диагностики использовались методы порошковой дифракции, хемосорбции  $\text{CO}$ , рентгенографический метод анализа распределения атомных пар, спектроскопия комбинационного рассеяния. Установлено, что все катализаторы содержат ультрадисперсные частицы металлического рутения размером около 1.5 нм. Результаты *in situ* дифракционных исследований и термопрограммируемого восстановления водородом показали, что в процессе активации катализаторов нагревом в водородсодержащей газовой среде частицы рутения индуцируют восстановление оксидных носителей  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  посредством механизма спилловера водорода. Показано, что при низком содержании циркония ( $x = 0.1, 0.25$ ) оксиды  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  представляют собой твердые растворы замещения на основе структуры  $\text{CeO}_2$  с высокой концентрацией структурных дефектов, оказывающих промотирующее действие на восстановление оксидов. Катализатор  $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  продемонстрировал наилучшие показатели по каталитической активности. Дальнейшее увеличение содержания циркония до  $x = 0.5$  приводит к падению активности. Это связано с деформациями кристаллической структуры оксида  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ , вызванными фазовым переходом из кубической в тетрагональную модификацию, и с общим уменьшением концентрации восстанавливаемых катионов церия.

DOI: 10.26902/JSC\_id167691  
EDN: FWENOA

**Ключевые слова:** метанирование  $\text{CO}_2$ , катализаторы, рутений, смешанный оксид церия–циркония, порошковая дифракция, метод анализа распределения атомных пар, спектроскопия комбинационного рассеяния, *in situ* исследования.

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных катализаторов для реакции метанирования  $\text{CO}_2$  является высокоактуальной задачей. Преобразование  $\text{CO}_2$  в метан рассматривается как перспективная технология утилизации углекислого газа с получением ценного энергоносителя [1, 2]. Кроме того, данная реакция служит ключевой стадией в активно развивающейся технологии «power-to-gas» для

преобразования избыточной электроэнергии в водород с его последующей конверсией в метан [3]. Такие превращения дают возможность хранить и транспортировать энергию в виде синтетического природного газа, используя уже существующую газовую инфраструктуру.

Среди активно изучаемых катализаторов на основе благородных (Ru, Rh, Pd, Pt) и неблагородных (Ni, Co) металлов наилучшие показатели по активности, селективности и устойчивости к зауглероживанию демонстрируют каталитические системы, содержащие рутений [4–9]. Известно, что использование диоксида церия  $\text{CeO}_2$  в качестве материала носителя [10–12] или промотирующей добавки [13] существенно улучшает активность рутенийсодержащих катализаторов. Считается, что поверхность  $\text{CeO}_2$  за счет легкости окислительно-восстановительных переходов и лабильности кислорода принимает участие в каталитической реакции метанирования  $\text{CO}_2$ . Предлагаемые механизмы реакции включают стадии адсорбции и активации молекул  $\text{CO}_2$  на кислородных вакансиях, образующихся в восстановительных условиях на поверхности  $\text{CeO}_2$  вблизи границ раздела металл – носитель [10, 12, 14–17].

Одним из способов повышения каталитической активности катализаторов Ru/ $\text{CeO}_2$  в реакции метанирования  $\text{CO}_2$  за счет усиления восстановительной способности  $\text{CeO}_2$  является варьирование морфологии частиц  $\text{CeO}_2$  [18, 19]. Более простым и распространенным подходом к оптимизации окислительно-восстановительных свойств  $\text{CeO}_2$  служит его катионное модифицирование, например, цирконием [20–26]. Смешанные оксиды церия–циркония  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  привлекательны для применения в качестве материала-носителя не только благодаря повышенной окислительно-восстановительной активности, но и более высокой термической стабильности и механической прочности [27]. Экспериментально наблюдаемое увеличение восстанавливаемости и диффузионной подвижности кислорода в оксидах  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  по сравнению с  $\text{CeO}_2$  объясняется возникновением дефектов в кубической кристаллической структуре  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , облегчающих удаление и миграцию ионов кислорода [27]. Результаты квантово-химических расчетов также согласуются с выводами о положительном влиянии допирования  $\text{CeO}_2$  цирконием на легкость окислительно-восстановительных переходов. В работах [20, 28] показано, что в системах  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  при малых степенях катионного модифицирования ( $x = 0.1–0.5$ ) существенно снижается энергия образования кислородных вакансий по сравнению с немодифицированным  $\text{CeO}_2$ . Это объясняется тем, что стерические напряжения в структуре  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , возникающие в результате восстановления оксида за счет формирования более крупных катионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $r(\text{Ce}^{4+}) = 0.97 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Ce}^{3+}) = 1.14 \text{ \AA}$ ), снимаются ввиду меньшего радиуса допирующих катионов  $\text{Zr}^{4+}$  ( $r(\text{Zr}^{4+}) = 0.84 \text{ \AA}$ ) [29]. Однако при высоких степенях катионного замещения ( $x \geq 0.5$ ) окислительно-восстановительная активность и кислородная емкость оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  снижаются, что может быть вызвано уменьшением концентрации восстанавливаемых катионов церия ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ), фазовым переходом из кубической (c) в тетрагональную (t) фазу, а также гетерогенностью конечного фазового состава.

Многочисленные исследования металлических катализаторов на основе носителей  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  в различных реакциях показали, что функциональные свойства каталитических систем в значительной степени определяются катионным составом смешанных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  [22, 30–33]. Однако установленные зависимости имеют не универсальный характер, поэтому влияние состава носителя необходимо изучать для каждой каталитической системы и реакции. Для нанесенных катализаторов Ru/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , демонстрирующих высокую активность в реакции метанирования  $\text{CO}_2$  [34–37], систематические исследования влияния катионного состава носителя  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  на функциональные характеристики катализаторов до сих пор отсутствуют. Таким образом, цель данной работы – исследование влияния катионного состава смешанных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  на активность и селективность нанесенных катализаторов Ru/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  в реакции метанирования  $\text{CO}_2$  с акцентом на определение структурных особенностей материалов и взаимосвязей «состав – структура – свойства».

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление образцов.** Смешанные оксиды различного катионного состава  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$ ) синтезированы методом обратного соосаждения. В качестве предшественников оксидов церия и циркония использованы  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ , в качестве осадителя – водный раствор аммиака. Соли нитратов брали в необходимом мольном соотношении и растворяли в воде при перемешивании до получения прозрачного раствора. Гидроксиды церия и циркония соосаждали, приливая по каплям водный раствор нитратов церия и циркония к водному раствору аммиака. Полученный осадок подвергали старению в течение 30 мин, затем фильтровали, сушили при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  15 ч и прокаливали при  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

Нанесенные катализаторы  $Ru/Ce_{1-x}Zr_xO_2$  с содержанием рутения 3 мас. % приготовлены методом сорбционно-гидролитического осаждения [38]. В качестве предшественника рутения выступал гидрат хлорида рутения  $RuCl_3 \cdot H_2O$  (ООО «Красцветмет»). Сначала получали солянокислый раствор хлорида рутения с мольным соотношением  $HCl:RuCl_3 = 3:1$  для образования гексахлорорутениевой кислоты  $H_3RuCl_6$ . Далее к раствору добавляли сначала окислительный агент ( $H_2O_2$ ), кипятили, затем – дихлорид гидразина в мольном соотношении  $N_2H_6Cl_2:Ru = 1:1$ . Полученный раствор был упарен досуха, а затем растворен в воде до объема 10 мл. После этого при перемешивании в раствор высыпали навеску порошкообразного носителя, затем по каплям добавляли 1 М раствор  $Na_2CO_3$  до мольного соотношения  $Na:Cl = 1:1$ . Суспензию перемешивали 10 мин при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , затем 30 мин при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Далее добавляли еще 10 % от исходного количества карбоната натрия. После осаждения осадок отфильтровывали и сушили при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Конечную термообработку образцов катализаторов проводили в потоке 5 об. %  $H_2/N_2$  при  $420\text{ }^\circ\text{C}$ .

Элементный состав всех полученных образцов, согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, соответствовал заданному при синтезе в рамках ошибки определения. Установленное содержание нанесенного рутения составило  $3.0 \pm 0.1$ ,  $3.1 \pm 0.1$ ,  $3.0 \pm 0.1$  и  $3.2 \pm 0.1$  мас. % в образцах  $Ru/CeO_2$ ,  $Ru/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ ,  $Ru/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$  и  $Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ , соответственно.

**Исследование каталитических свойств.** Эксперименты проводили в проточном кварцевом трубчатом U-образном реакторе (внутренний диаметр 3 мм) при атмосферном давлении в интервале температур  $200\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ . Загрузка катализатора составляла 125 мг, фракция –  $0.25\text{--}0.5$  мм, скорость подачи газовой смеси –  $30\,000\text{ см}^3\text{ г}_{\text{кат}}/\text{ч}$ . Состав подаваемой реакционной смеси (об. %):  $4\text{ CO}_2 + 16\text{ H}_2 + 80\text{ Ar}$  (баланс). Температуру контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, которая находилась в центре слоя катализатора. Катализаторы предварительно нагревали в потоке He до  $170\text{ }^\circ\text{C}$  и восстанавливали в потоке 10 %  $H_2/Ar$  в течение 1 ч при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Анализ смеси до и после реактора производился с применением газового хроматографа «Хромос GX-1000» (Россия), оснащенного детектором по теплопроводности (колонка – молекулярные сита CaA) и пламенно-ионизационным детектором (колонка «PorapakQ») с метанатором, что позволяет определять содержание CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$  вплоть до 10 м.д. Отклонения концентраций  $CO_2$  и  $H_2$  в исходной смеси от заданных не превышали  $\pm 0.5$  и 1 об. % соответственно. Равновесные составы рассчитывали с помощью программы HSC 7.0 в предположении, что они содержали только газообразные вещества ( $CH_4$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ).

**Исследование образцов физико-химическими методами.** *Ex situ* исследования образцов методом рентгеновской порошковой дифракции выполнены на дифрактометре «STOE STADI MP» (STOE, Германия) в геометрии на просвет с использованием  $MoK_\alpha$  излучения ( $\lambda = 0.7093\text{ \AA}$ ). Прибор оснащен линейным позиционно-чувствительным детектором «MYTHEN2 1K» (Dectris AG, Швейцария). Измерения проведены сканированием в интервале углов  $3\text{--}130^\circ$  с шагом  $0.015^\circ$  по  $2\theta$ . Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществляли с использованием базы данных ICDD PDF-4+. Полнопрофильный анализ (ППА) дифракционных картин проводили методом Ритвельда с применением программного пакета Topas 4.2. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллических фаз определяли из уширения пиков графическим методом Вильямсона – Холла с учетом инструментального уширения, измеренного по рентгенограмме эталонного образца NIST SRM 660c (LaB<sub>6</sub>). В качестве инструмента для опре-

деления состава и структуры ультрадисперсных компонентов в катализаторах и изучения особенностей ближнего порядка атомов в материалах использован современный рентгенографический метод анализа распределения атомных пар (pair distribution function analysis – PDF analysis) [39, 40], в основе которого лежит связь между функцией распределения атомных пар  $G(r)$  и интерференционной частью рассеяния рентгеновских лучей при дифракции (1):

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q \cdot i(Q) \cdot \sin(Qr) dQ, \quad (1)$$

где  $Q = (4\pi \cdot \sin\theta)/\lambda$  – модуль волнового вектора;  $\lambda$  – длина волны излучения;  $i(Q)$  – интерференционная часть интенсивности рассеяния.

Разрешение функции  $G(r)$  определяется максимальной величиной модуля волнового вектора  $Q_{\max}$ , поскольку уменьшение пределов интегрирования в Фурье-преобразовании приводит к появлению на кривой PDF волн обрыва (артефактных пиков) [41]. В данной работе  $Q_{\max} = 16 \text{ \AA}^{-1}$  позволяет получать кривые PDF с удовлетворительным разрешением. Расчет функций PDF проведен с использованием программного пакета PDFgetX2 [42]. Моделирование кривых PDF для предполагаемых структур и уточнение структурных параметров путем минимизации разности между рассчитанной и экспериментальной кривыми PDF выполняли в программе PDFgui [43]: алгоритм, реализованный в ней, позволяет учитывать волны обрыва при расчете модельных кривых PDF на основе значения  $Q_{\max}$ , соответствующего анализируемому экспериментальным кривым PDF. Оценкой соответствия рассчитанной и экспериментальной кривых PDF служит фактор недостоверности  $R_{wp}$  (2):

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum_{i=1}^N W_i (y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{теор}})^2}{\sum_{i=1}^N W_i y_i^{\text{эксп}}^2} \right)^{0.5}, \quad (2)$$

где  $y_i^{\text{эксп}}$  и  $y_i^{\text{теор}}$  – экспериментальные и вычисленные значения функции  $G(r)$  в  $i$ -й точке;  $W_i$  – весовая функция;  $N$  – число точек.

*In situ* исследования образцов методом рентгеновской порошковой дифракции проведены на приборе «Bruker D8 Advance» (Bruker, Германия) с помощью  $\text{CuK}\alpha$  излучения ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Дифрактометр оснащен линейным детектором LynxEye с угловым диапазоном  $2.9^\circ$  по шкале  $2\theta$ . Измерения выполнены в интервале углов  $24\text{--}75^\circ$  с шагом  $0.05^\circ$  по  $2\theta$ . Для экспериментов использовали высокотемпературную камеру-реактор «XRK-900» (Anton Paar, Австрия). Эксперименты проводили в температурном диапазоне  $25\text{--}400^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении. Скорость нагрева  $12^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Скорость потока газовой реакционной смеси контролировали газорегулирующей системой ALBORG. Подаваемая реакционная смесь содержала 10 об. %  $\text{H}_2$  в He.

Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) выполняли на спектрометре «Т64000» (Horiba Jobin Yvon, Киото, Япония). Спектры регистрировали в геометрии обратного рассеяния при температуре окружающей среды с использованием для возбуждения  $\text{Ar}^+$  лазера; длина волны  $\lambda = 514.5 \text{ нм}$ . Спектральное разрешение составляло не менее  $2 \text{ см}^{-1}$ , мощность лазерного луча на образце – около 2 мВт.

Средний размер частиц рутения в образцах катализаторов определяли методом хемосорбции CO. Образцы помещали в кварцевый реактор и восстанавливали в токе  $\text{H}_2$  при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. По поглощению водорода судили о полном восстановлении рутения до металла. Затем снижали температуру до  $20^\circ\text{C}$  и проводили импульсное титрование смесью 10 об. % CO в He. Размеры частиц Ru из полученных данных рассчитывали, исходя из предположений о сферической форме частиц и адсорбции одной молекулы CO на одном атоме металла.

Исследования методом термопрограммируемого восстановления водородом ( $\text{H}_2$ -ТПВ) проведены с использованием анализатора «ChemBET Pulsar TPR/TPD» (Quantachrome Inst., США), оснащенного детектором по теплопроводности. Профиль ТПВ регистрировали при нагреве образцов в потоке смеси 10 об. %  $\text{H}_2$  в Ar со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в диапазоне температур от  $30$  до  $900^\circ\text{C}$  ( $20 \text{ мл}/\text{мин}$ ). Чтобы исключить влияние воды, которая образуется при восстановлении,

выходящие газовые смеси помещались в ловушку, охлажденную до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученные кривые ТПВ нормированы на массу образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выполнено сравнительное исследование активности рутениевых катализаторов  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  на основе носителей  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  разного катионного состава ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$ ) в реакции метанирования  $\text{CO}_2$ . На рис. 1 представлены температурные зависимости концентраций основного ( $\text{CH}_4$ ) и побочного ( $\text{CO}$ ) продуктов реакции метанирования  $\text{CO}_2$ .

Для всех катализаторов концентрация метана плавно увеличивается с ростом температуры, достигает максимума, а затем уменьшается, совпадая с равновесными значениями (рис. 1а). Для катализаторов, нанесенных на  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ , максимальная концентрация метана в газе на выходе из реактора фиксируется при  $T \approx 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в то время как для  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  – при  $T \approx 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это позволяет предположить, что с точки зрения энергоэффективности процесса образцы  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  более предпочтительны, поскольку дают возможность достичь более высокого выхода метана при более низкой температуре. Визуальная оценка формы кривых в районе максимума и положение точек относительно равновесной кривой позволяют предположить, что истинный максимум для образца  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  может находиться между  $320$  и  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а для  $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  – между  $300$  и  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Концентрация  $\text{CO}$  растет с повышением температуры, но не превышает  $0.05$  об. %, что указывает на высокую селективность протекания реакции на катализаторах (рис. 1б). При температурах выше  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  концентрация  $\text{CO}$  близка к равновесной. Превышение концентрации  $\text{CO}$  относительно равновесных значений при температурах ниже  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  указывает на то, что  $\text{CO}$  – один из промежуточных продуктов метанирования  $\text{CO}_2$ . Кроме того, следует отметить, что при температурах до  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  для всех образцов наблюдали образование небольшого количества этана – максимальная концентрация составляла около  $0.037$  об. % при  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  (графики не приведены). Таким образом, можно заключить, что все катализаторы высокоактивны в реакции метанирования, температуры достижения максимальной равновесной концентрации метана ( $320\text{--}340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) меньше или сопоставимы со значениями, достигнутыми в опубликованных исследованиях систем  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  [7, 13, 17]. Наилучшие показатели по активности и селективности процесса метанирования демонстрирует катализатор  $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ , однако в целом различия между всеми образцами достаточно небольшие. Для объяснения причин слабой зависимости каталитической активности исследуемых материалов от состава оксидного носителя детально изучены структура и физико-химические свойства индивидуальных смешанных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  и катализаторов  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  на их основе.

Методами *ex situ* порошковой дифракции исследованы особенности состава и структуры полученных смешанных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . Дифракционные картины всех образцов, показан-

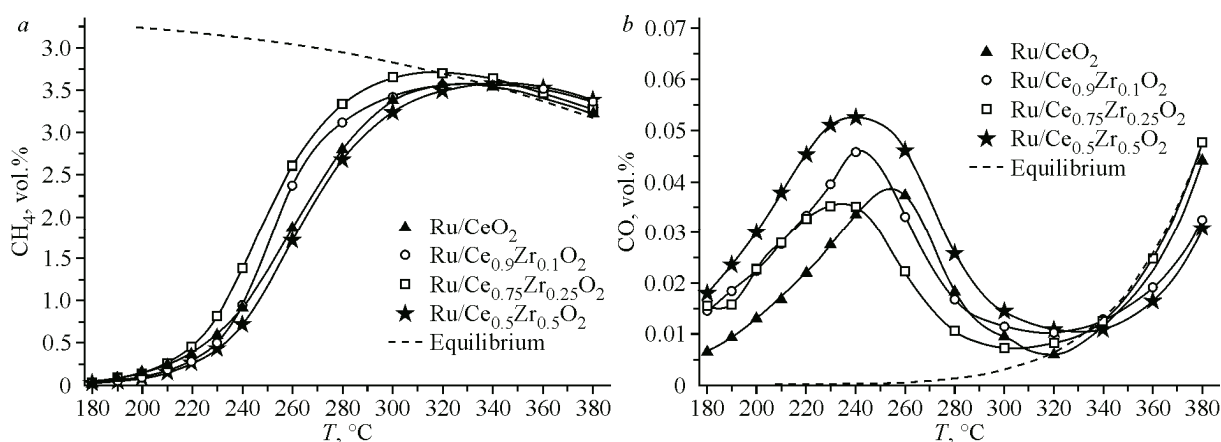


Рис. 1. Зависимости выходных концентраций  $\text{CH}_4$  (а) и  $\text{CO}$  (б) от температуры при метанировании  $\text{CO}_2$  на катализаторах  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$ )

ные на рис. 2, содержат рефлексы, характерные для оксидной фазы  $\text{CeO}_2$  с кубической структурой типа флюорита (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). При увеличении содержания циркония в составе оксидов рефлексы сдвигаются в область больших углов отражения, что указывает на уменьшение параметра элементарной ячейки (ПЭЯ). Уточненные значения ПЭЯ в ходе полнопрофильного анализа дифракционных картин представлены в табл. 1. Наблюдаемое уменьшение значения ПЭЯ при возрастании концентрации циркония свидетельствует об образовании твердых растворов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  с замещением более крупных катионов церия катионами циркония меньшего радиуса ( $r(\text{Ce}^{4+}) = 0.97 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Zr}^{4+}) = 0.84 \text{ \AA}$ ). На основании правила Vegard и ранее опубликованной линейной зависимости ПЭЯ твердых растворов замещения  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  от содержания Zr в их составе [44] сделана оценка катионного состава полученных оксидных носителей. Определенные степени катионного замещения  $x$  представлены в табл. 1. Видно, что катионные составы полученных смешанных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  близки к заложенным при синтезе. Наряду с наблюдаемой симметричной формой дифракционных пиков это указывает на гомогенность смешанных оксидов по фазовому составу. Методом Ритвельда уточнены изотропные температурные факторы Дебая – Валлера для катионов ( $B_{iso}^{\text{Me}}$ ) в кристаллических фазах  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ .

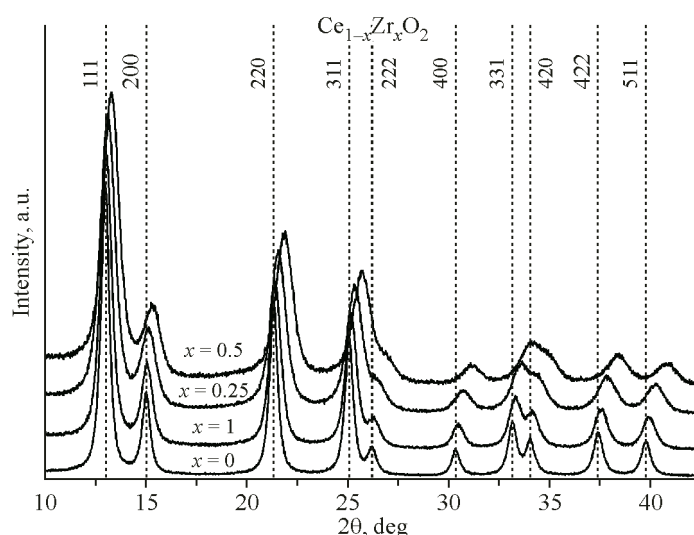


Рис. 2. Порошковые дифракционные картины оксидных носителей  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$ ); индцирование проведено в рамках кубической фазы  $\text{CeO}_2$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ )

Т а б л и ц а 1

Структурные и субструктурные характеристики смешанных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  в составе образцов индивидуальных носителей и катализаторов  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  на их основе

Образец	ПЭЯ, $\text{Å}$	Степень катионного замещения ( $x$ )	$\langle \Delta d/d \rangle$	$D^{\text{XRD}}$ , нм	$B_{iso}^{\text{Me}}$ , $\text{Å}^{-2}$
$\text{CeO}_2$	5.415(3)	–	$1.0 \cdot 10^{-3}$	9.7	0.537
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	5.392(3)	0.09(2)	$2.1 \cdot 10^{-3}$	7.2	0.630
$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	5.348(3)	0.27(2)	$2.9 \cdot 10^{-3}$	5.5	0.786
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	5.280(3)	0.55(2)	$3.7 \cdot 10^{-3}$	5.1	1.076
$\text{Ru}/\text{CeO}_2$	5.414(3)	–	$1.0 \cdot 10^{-3}$	10.1	0.525
$\text{Ru}/\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	5.389(3)	0.10(2)	$1.8 \cdot 10^{-3}$	7.8	0.647
$\text{Ru}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	5.349(3)	0.26(2)	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.8	0.838
$\text{Ru}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	5.277(3)	0.56(2)	$3.7 \cdot 10^{-3}$	5.5	1.196

Наблюдается рост значений  $B_{iso}^{Me}$  с увеличением содержания циркония от  $x = 0$  до  $x = 0.5$  (табл. 1), что свидетельствует о разупорядочении катионной подрешетки со смещением катионов относительно их равновесных положений. Увеличение дефектности кристаллической решетки с ростом степени катионного замещения закономерно из-за различий в ионных радиусах катионов циркония и церия. Анализ субструктурных характеристик оксидов  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  (табл. 1) подтверждает, что введение и увеличение содержания циркония приводит к нарастающему разупорядочению кристаллической структуры. С ростом степени катионного модифицирования отмечается уменьшение среднего размера ОКР ( $D^{XRD}$ ) и увеличение микроискажений кристаллической решетки ( $\langle \Delta d/d \rangle$ ).

Дифракционные картины катализаторов  $Ru/Ce_{1-x}Zr_xO_2$  в исходном состоянии и после каталитических испытаний показаны на рис. 3. Все рентгенограммы содержат рефлексы только от оксидных кристаллических фаз  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ . Структурные параметры смешанных оксидов  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  не претерпевают существенных изменений после нанесения рутения (табл. 1).

Кристаллических рутенийсодержащих фаз методом РФА не зафиксировано. Это обусловлено высокодисперсным состоянием нанесенных соединений рутения. Данный вывод подтверждается результатами исследования дисперсности частиц Ru в катализаторах методом хемосорбции CO. Средние размеры частиц рутения Ru в катализаторах, испытанных в реакции метанирования  $CO_2$ , близки и не превышают 1.5 нм (табл. 2). Необходимо отметить, что приведенные данные хемосорбции CO могут содержать небольшую погрешность, связанную с возможной адсорбцией CO на оксидном носителе. Однако в контексте сравнения между собой образцов близкой природы полученные результаты все же достаточно информативны. Выявленные различия

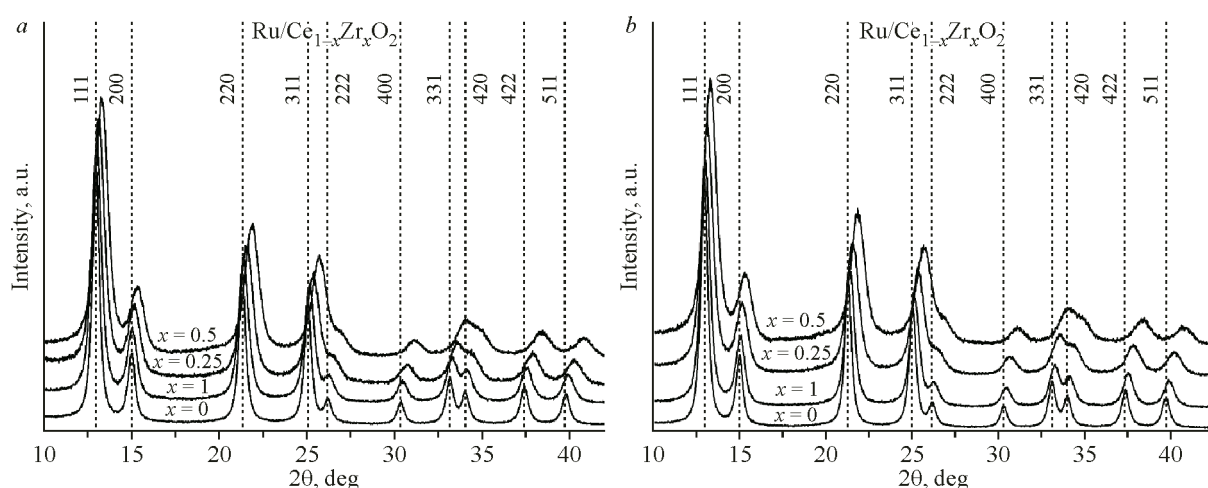


Рис. 3. Дифракционные картины катализаторов  $Ru/Ce_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$ ) в исходном состоянии (a) и испытанных в реакции метанирования  $CO_2$  (b); индентирование проведено в рамках кубической фазы  $CeO_2$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ )

Т а б л и ц а 2

Удельные площади поверхности и размеры частиц Ru в катализаторах  $Ru/Ce_{1-x}Zr_xO_2$  после каталитических испытаний, рассчитанные из данных хемосорбции CO

Образец	$[CO]_{сорб} \cdot 10^4$ , моль $CO/\Gamma_{кат}$	$S_{Ru}$ , $M^2/\Gamma_{кат}$	$d_{Ru}$ , нм
$Ru/CeO_2$	2.9	11.1	1.4
$Ru/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$	3.0	11.5	1.3
$Ru/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$	2.8	10.9	1.4
$Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	2.6	10.1	1.5

катализаторов  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  по каталитической активности нельзя объяснить варьированием дисперсности нанесенных частиц активного компонента.

Для изучения особенностей структуры оксидных носителей  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  на атомарном уровне, а также идентификации состава и структуры нанесенных высокодисперсных частиц активного компонента в катализаторах  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  использован рентгенографический метод анализа функций распределения атомных пар.

Известно, что кристаллическая структура смешанных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  зависит от степени катионного модифицирования. Для крупнокристаллических оксидов при малом содержании Zr ( $x \leq 0.2$ ) стабильна кубическая фаза (c) со структурой типа флюорита; в диапазоне  $x$  от 0.2 до 0.35 образуется метастабильная тетрагональная фаза ( $t''$ ), которая характеризуется наличием тетрагонального искажения только кислородной подрешетки при сохранении кубической структуры катионной подрешетки; в диапазоне  $x$  от 0.35 до 0.9 образуются тетрагональные фазы (t) с разной степенью тетрагональности (соотношением ПЭЯ  $c/\sqrt{2}a$  от 1.010 до 1.018); а при  $x \geq 0.9$  стабильна моноклинная фаза (m) [45–49]. Однако для высокодисперсных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  границы стабильности фаз сдвигаются за счет размерного эффекта. В частности, кубическая фаза может сохраняться вплоть до  $x = 0.5$  [50–52]. В данной работе результаты РФА также показали формирование кубической фазы в диапазоне  $x$  от 0 до 0.5. Однако при фазовом анализе высокодисперсных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , особенно с близким содержанием Ce и Zr, нельзя опираться только на данные порошковой дифракции. Сильное уширение рефлексов на рентгенограммах маскирует характерное для t фаз расщепление пиков, а  $t''$  фаза с искаженной кислородной подрешеткой, в принципе, не детектируется методом рентгеновской дифракции. В связи с этим для точной идентификации структуры нами проведено исследование локального упорядочения атомов в оксидах  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  методом анализа функций распределения атомных пар. Для оксидов с содержанием Zr  $x = 0, 0.25, 0.5$  из рентгенограмм, снятых в широком диапазоне углов, рассчитаны функции PDF. Кривые PDF отображают корреляции в расположении атомов. Расстояния, на которых детектируются координационные пики, напрямую соответствуют равновесным межатомным расстояниям в рассматриваемом материале, а амплитуда координационных пиков связана с количеством таких межатомных расстояний (координационными числами). На рисунке 4 в качестве примера показана экспериментальная функция PDF для оксида  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ . Интенсивные координационные пики относятся к межатомным расстояниям в катионной подрешетке, слабые – к расстояниям между катионами и анионами.

На кривых PDF оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.25, 0.5$ ) не обнаружено расщепления координационных пиков, относящихся к расстояниям между атомами в катионной подрешетке. Все пики имеют симметричную форму, что указывает на гомогенность полученных твердых растворов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  по катионному составу. Для проверки возможного тетрагонального искажения кристаллической структуры в цирконийсодержащих оксидах  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  проведено моделирование соответствующих кривых PDF в рамках моделей с кубической и тетрагональной структурами. Результаты уточнения параметров кристаллической решетки для всех образцов показали отсутствие тетрагонального искажения катионной подрешетки. Как показано в табл. 3, даже при моделировании в рамках тетрагональной структуры значение  $c/\sqrt{2}a$  равно 1. Однако для образца  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  модель с тетрагональным искажением кислородной подрешетки значительно лучше описывает экспериментальные данные (табл. 3, рис. 4).

Таким образом, результаты исследования особенностей локального упорядочения атомов методом PDF свидетельствуют о формировании в образце  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  метастабильной  $t''$  фазы с тетрагональным искажением только анионной подрешетки за счет смещений ионов кислорода.

Метод PDF, как эффективный инструмент для идентификации соединений по особенностям ближнего порядка атомов в их структуре, также был использован для определения состава и структуры нанесенных соединений рутения в катализаторах  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , не детектируемых методом РФА по причине высокой дисперсности. Функция PDF нанесенных катализаторов аккумулирует информацию о межатомных расстояниях и в материале носителя, и в активном компоненте. Для выделения вклада межатомных расстояний в составе нанесенных рутенийсодер-

Т а б л и ц а 3

Результаты уточнения функций распределения атомных пар  $G(r)$  образцов  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5$ ) в рамках моделей с кубической (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ; координаты атомов Ce(Zr) – 4a (0, 0, 0), O – 8c (0.25, 0.25, 0.25)) и тетрагональной (пространственная группа  $P4_2/nmc$ ; координаты атомов Ce(Zr) – 2b (0.75, 0.25, 0.25), O – 4d (0.25, 0.25, z)) структурами

Образец	Структурная модель	ПЭЯ, Å	Координаты ионов кислорода	Фактор недостоверности $R_{wp}$ , %
$CeO_2$	Кубическая пространственная группа $Fm\bar{3}m$	$a = 5.414$	8c (0.25, 0.25, 0.25)	8.7
$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$	Кубическая пространственная группа $Fm\bar{3}m$	$a = 5.350$	8c (0.25, 0.25, 0.25)	8.8
	Тетрагональная пространственная группа $P4_2/nmc$	$a = 3.783$ $c = 5.350$ $c / \sqrt{2}a = 1.00$	4d (0.25, 0.25, 0.475)	8.5
$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	Кубическая пространственная группа $Fm\bar{3}m$	$a = 5.278$	8c (0.25, 0.25, 0.25)	11.0
	Тетрагональная пространственная группа $P4_2/nmc$	$a = 3.732$ $c = 5.278$ $c / \sqrt{2}a = 1.00$	4d (0.25, 0.25, 0.465)	9.1

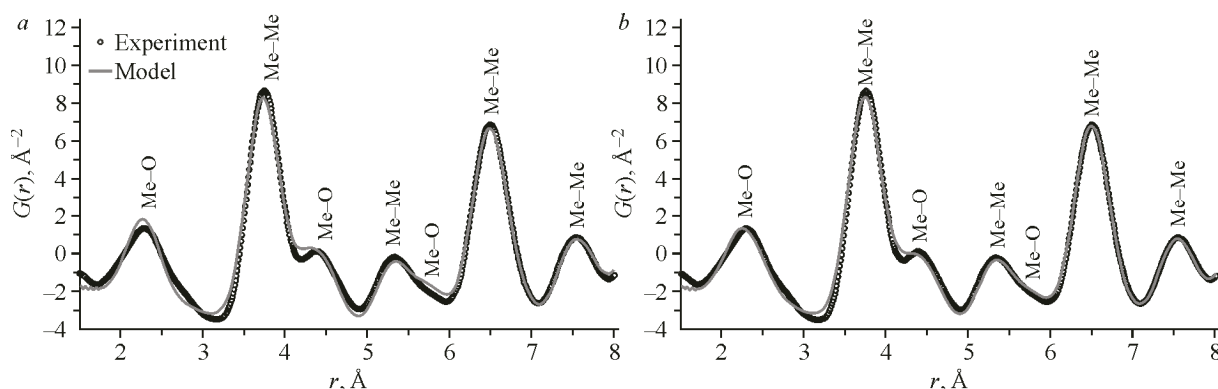


Рис. 4. Экспериментальная функция PDF образца  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  в сравнении с модельными функциями PDF, рассчитанными в рамках кубической (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) (a) и тетрагональной (пространственная группа  $P4_2/nmc$ ) (b) структур с уточнением структурных параметров

жащих компонентов в катализаторах применялась методика построения разностной кривой d-PDF между кривыми PDF катализатора и индивидуального носителя [35, 53–55]. Отметим, что при изучении нанесенных систем анализ разностных кривых PDF носит преимущественно качественный характер. Это связано, с одной стороны, с низким содержанием активного компонента, что обуславливает его малый вклад в кривую PDF катализатора и неизбежное снижение точности после процедуры вычитания. С другой стороны, интерпретация разностной кривой d-PDF дополнительно осложняется при перекрывании координационных максимумов от различных соединений при близких значениях межатомных расстояний. В связи с этим в данной работе проведен анализ кривых d-PDF для идентификации соединений рутения без уточнения структурных параметров и количественной оценки содержания различных форм рутения.

На рис. 5а показаны кривые d-PDF для катализаторов Ru/CeO<sub>2</sub>, Ru/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>, Ru/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, испытанных в реакции метанирования. Можно видеть, что кривые d-PDF, описывающие корреляции в расположении атомов в соединениях рутения, не имеют существенных качественных различий. Сходное состояние и структура рутенийсодержащих частиц во всех образцах катализаторов ожидаемы из-за их близкого состава и одинаковых условий обработки при получении и испытаниях. На рис. 5b представлены полученные разностные d-PDF катализатора Ru/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> в исходном состоянии и после функционирования в реакции метанирования CO<sub>2</sub>. Видно, что после участия катализатора в реакции, состояние и структура нанесенных соединений рутения не претерпевают значительных изменений. Кривые d-PDF катализатора до и после реакции идентичны. Выполнен сравнительный анализ экспериментальных функций d-PDF с модельными, построенными для возможных соединений рутения (Ru<sup>0</sup>, RuO<sub>2</sub>). На экспериментальных кривых d-PDF наблюдаются интенсивные координационные пики на расстояниях 2.6 и 4.7 Å, характерные для структуры металлического рутения Ru<sup>0</sup>. Это свидетельствует о том, что катализаторы до и после реакции преимущественно содержат ультрадисперсные металлические частицы рутения. Наличие металлических частиц Ru<sup>0</sup> в исходном и испытанном катализаторе Ru/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> объясняется восстановительными условиями как заключительной стадии термообработки катализатора при приготовлении, так и процесса метанирования CO<sub>2</sub>. Ранее при детальном исследовании структурных особенностей аналогично синтезированного катализатора 5 мас. % Ru/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> методами PDF, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) показано формирование ультрадисперсных металлических частиц рутения Ru<sup>0</sup> [35]. Кроме того, по результатам РФЭС и ПЭМВР установлено частичное реокисление частиц за счет контакта с воздухом с образованием на их поверхности тонкой оксидной пленки. В настоящем исследовании на кривых d-PDF отсутствуют вклады, характерные для объемной структуры RuO<sub>2</sub>. Однако слабый пик при 1.9 Å может быть отнесен к ближайшему кислородному окружению катионов рутения в ультрадисперсных формах RuO<sub>2</sub> ( $r(\text{Ru}-\text{O}) = 1.94-1.98 \text{ \AA}$ ). На рис. 5b данный пик обозначен как «Ru—O». Следовательно, не исключено частичное реокисление нанесенных частиц металла. На кривых d-PDF также обнаружены пики в области расстояний, близких к межатомным

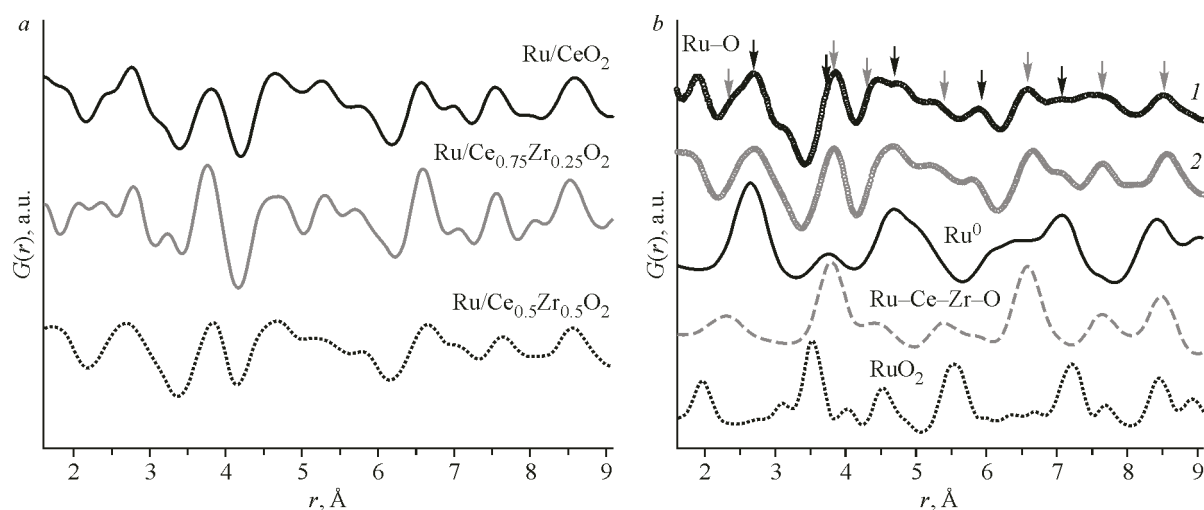


Рис. 5. Кривые d-PDF катализаторов Ru/CeO<sub>2</sub>, Ru/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>, Ru/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, испытанных в реакции метанирования CO<sub>2</sub> (а). Кривые d-PDF катализатора Ru/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> до (1) и после (2) каталитических испытаний в сравнении с модельными функциями PDF, рассчитанными для: частиц металлического рутения Ru<sup>0</sup>; твердого раствора замещения Ru–Ce–Zr–O на базе структуры носителя Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> со структурой типа флюорита; оксида рутения RuO<sub>2</sub> (б). Серыми стрелками отмечены вклады межатомных расстояний, характерных для структуры типа флюорита, а черными – вклады межатомных расстояний, свойственных структуре Ru<sup>0</sup>

расстояниям в структуре типа флюорита. Сравнение разностных кривых d-PDF с рассчитанной кривой PDF для твердого раствора замещения Ru—Ce—Zr—O показывает, что хорошо детектируются наиболее интенсивные координационные пики, относящиеся к расстояниям между катионами (3.8, 5.4, 6.6, 7.6, 8.5 Å) в структуре флюорита, а не слабые пики, отвечающие расстояниям между катионами и анионами кислорода, слабо рассеивающими рентгеновское излучение. Слабоинтенсивный пик в области 2.3 Å, соответствующий ближайшему кислородному окружению в структуре флюорита, на разностных кривых d-PDF перекрывается с интенсивным пиком на 2.7 Å, относящимся к расстоянию «Ru—Ru» в структуре металлического рутения. Обнаружение атомных конфигураций, характерных для структуры флюорита, указывает на внедрение части катионов рутения в поверхностные слои структуры носителя. Возможность подобного взаимодействия подтверждается многочисленными исследованиями рутениевых катализаторов на основе диоксида церия Ru/CeO<sub>2</sub> методами РФЭС [35, 56–58], PDF [35] и спектроскопией комбинационного рассеяния [19, 58–60]. Таким образом, анализ ближнего порядка атомов в нанесенных соединениях рутения выявил образование металлических частиц Ru<sup>0</sup> в катализаторах и наличие сильного взаимодействия металл – носитель. Существенных отличий катализаторов с разным составом материала носителя по состоянию и структуре частиц активного компонента не установлено.

Проведены дополнительные исследования материалов оксидных носителей Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Ранее была показана эффективность этого метода не только в дифференцировании кубической и тетрагональной фаз в оксидах Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, но и в обнаружении метастабильной t'' фазы за счет высокой чувствительности к изменениям межатомных связей металл – кислород [45, 50, 61–64]. Дисперсность оксидов не влияет на точность анализа в отличие от метода порошковой дифракции. На рис. 6 представлены спектры КР образцов немодифицированного оксида CeO<sub>2</sub>, а также смешанных оксидов Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. Спектр недопированного оксида CeO<sub>2</sub> содержит интенсивную F<sub>2g</sub> моду на 463 см<sup>-1</sup>, соответствующую симметричным колебаниям восьми ионов кислорода вокруг катионов в структуре флюорита, и низкоинтенсивную дефект-индуцированную моду D на 598 см<sup>-1</sup>, связанную с наличием точечных дефектов в кислородной подрешетке [45, 50, 61–63, 65]. В спектрах смешанных оксидов Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> наблюдается уширение и смещение моды F<sub>2g</sub> в сторону более высоких волновых чисел. Кроме того, фиксируется интенсификация дефект-индуцированной D моды. Данные изменения в спектрах указывают на деформации кристаллической структуры типа флюорита из-за частичного замещения крупных катионов Ce<sup>4+</sup> на катионы Zr<sup>4+</sup> меньшего радиуса с укорочением связей металл – кислород [50, 61, 66]. Увеличение степени катионного мо-

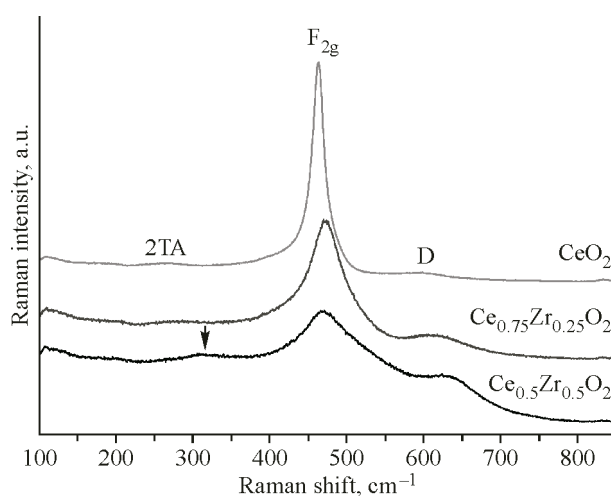


Рис. 6. КР спектры образцов оксидов CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>

дифицирования усиливает структурные деформации. Установлено, что спектр оксида  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  с наибольшим содержанием циркония не содержит колебательные моды, характерные для тетрагональных фаз  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  (при  $\sim 144, 261, 315, 463, 599$  и  $636 \text{ см}^{-1}$ ) [45, 50, 61–63]. Однако на спектре детектируются дополнительные пики на  $312$  и  $189 \text{ см}^{-1}$ , появление которых служит индикатором формирования  $t''$  фазы, характеризующейся тетрагональным искажением только кислородной подрешетки [45, 62]. Таким образом, при сравнительном анализе КР спектров немодифицированного оксида церия  $\text{CeO}_2$  и смешанных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.25, 0.5$ ) установлено, что введение циркония и рост его содержания приводят к возникновению напряжений и дефектов в структуре оксида. При увеличении концентрации до  $x = 0.5$  наблюдается переход к тетрагональной структуре, который выражается в упорядоченном смещении анионов кислорода с сохранением кубической структуры катионной подрешетки.

Переход от кубической к тетрагональной фазе в смешанных оксидах  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  может ухудшать их функциональные характеристики. Детальные исследования оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  разного состава и кристаллической структуры показали, что такая структурная перестройка снижает восстанавливаемость и кислородную емкость оксидов и лабильность кислорода в их кристаллической структуре [67].

В настоящей работе методом термопрограммируемого восстановления водородом проведено сравнительное исследование процесса восстановления оксидных носителей  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ . Измеренные  $\text{H}_2$ -ТПВ профили представлены на рис. 7. Профиль немодифицированного оксида  $\text{CeO}_2$  содержит набор перекрывающихся пиков в температурном диапазоне  $200$ – $500 \text{ }^\circ\text{C}$  и широкий пик в более высокотемпературной области  $750$ – $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Согласно литературным данным [68, 69], в  $\text{H}_2$ -ТПВ профилях нанопорошков диоксида церия, как правило, детектируются два температурных диапазона, соответствующих поэтапному восстановлению поверхности и объема частиц. Наблюдаемый нами профиль  $\text{H}_2$ -ТПВ в области  $200$ – $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , относящийся к восстановлению поверхности, имеет сложную многокомпонентную структуру. Слабые пики в низкотемпературной области  $200$ – $330 \text{ }^\circ\text{C}$  отображают восстановление слабосвязанных форм кислорода, адсорбированных на дефектах поверхности оксида, а интенсивный пик в области  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  отображает восстановление катионов церия в поверхностных слоях частиц оксида [70–72]. Наблюдение плеча в виде серии слабых пиков со стороны высоких температур может быть обусловлено известными различиями в восстановительной способности разных кристаллографических граней  $\text{CeO}_2$  [73]. Профиль  $\text{H}_2$ -ТПВ образца  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  близок к профилю  $\text{CeO}_2$  в низкотемпературной области, однако высокотемпературный пик, связанный с восстано-

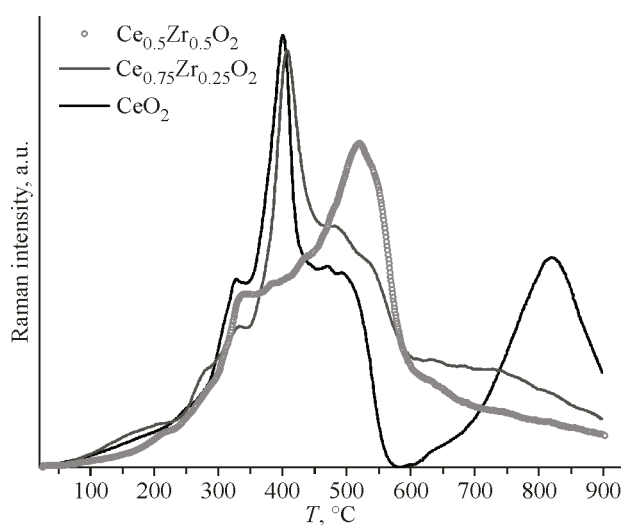


Рис. 7. Профили  $\text{H}_2$ -ТПВ образцов  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

лением катионов церия в объеме оксидных частиц, уширяется и сильно смещается в область более низких температур. На профиле  $H_2$ -ТПВ образца  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  высокотемпературный пик восстановления вследствие еще большего смещения по температуре практически полностью перекрывается с пиками низкотемпературного восстановления церия в поверхностных слоях частиц. Наблюдается слияние стадий объемного и поверхностного восстановления. Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими  $H_2$ -ТПВ исследованиями восстановления оксидов  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ , демонстрирующих, что увеличение содержания Zr в их составе приводит к практически одновременному восстановлению церия в объеме и на поверхности частиц за счет улучшения диффузионной подвижности ионов кислорода [74–77]. Следует отметить, что на профиле ТПВ образца  $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$  интенсивный пик наблюдается при температуре 405 °С, тогда как для образца  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  основной пик поглощения приходится на 502 °С. Это указывает на более выраженное восстановление образца  $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$  при более низких температурах. Эффект повышения температуры начала восстановления при больших степенях катионного модифицирования  $x \geq 0.5$  неоднократно регистрировался методом  $H_2$ -ТПВ и был связан с переходом от кубической структуры к тетрагональной [30, 67, 78].

На рис. 8 представлены профили  $H_2$ -ТПВ катализаторов  $Ru/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$  и  $Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ . Они содержат узкий интенсивный максимум в низкотемпературной области (94–99 °С). Согласно [19, 79, 80], указанный низкотемпературный пик относится к восстановлению нанесенных ультрадисперсных оксидных соединений рутения. Это согласуется с данными метода PDF о присутствии в катализаторах окисленных форм рутения, как стабилизированных за счет взаимодействия с поверхностью носителя (в составе  $Ru-Ce-Zr-O$ ), так и образованных в виде индивидуальной оксидной фазы  $RuO_2$ . Формирование  $RuO_2$  в результате реокисления частиц рутения на воздухе показано нами ранее по результатам исследования методом ПЭМВР аналогично приготовленного катализатора 5 мас. %  $Ru/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ , в котором были визуализированы частицы с архитектурой типа ядро@оболочка –  $Ru@RuO_2$  [35]. Установлено, что количество поглощенного водорода, измеренное по данному пику, составляет 0.76–0.79 ммоль/ $\Gamma_{кат}$ , что значительно превышает теоретическое количество, необходимое для восстановления нанесенных соединений рутения, даже если бы они были полностью окислены (0.59 ммоль/ $\Gamma_{кат}$ ). Это свидетельствует о том, что при данной температуре начинается процесс восстановления оксидных носителей. Сопоставление профилей катализаторов и индивидуальных носителей показывает также сильный сдвиг в сторону меньших температур пика, относящегося к восстановлению ка-

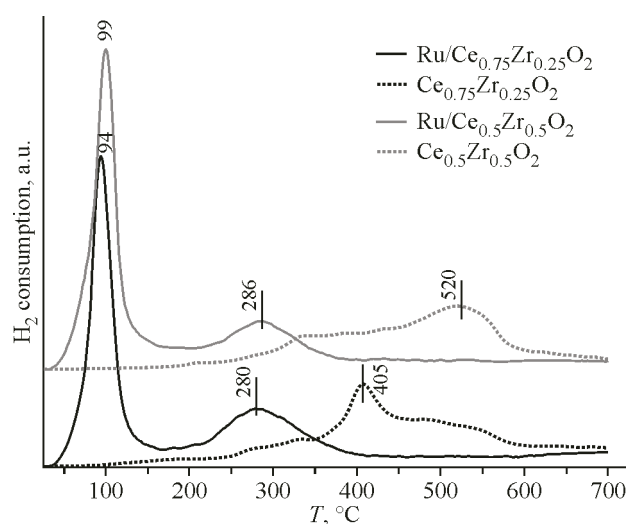


Рис. 8. Профили  $H_2$ -ТПВ катализаторов  $Ru/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$  и  $Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  в сопоставлении с  $H_2$ -ТПВ профилями соответствующих материалов носителей  $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$  и  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$

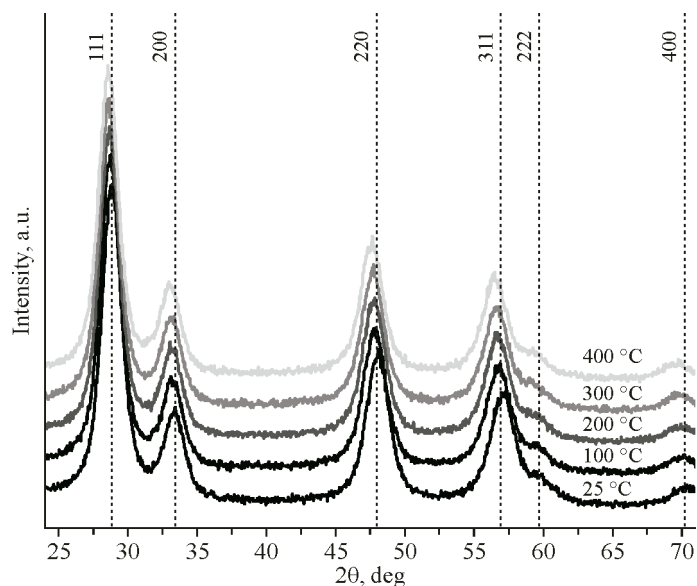


Рис. 9. *In situ* порошковые рентгенограммы катализатора Ru/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>, полученные при последовательном нагреве в атмосфере H<sub>2</sub>/He, индиферирование проведено в рамках кубической фазы CeO<sub>2</sub> (пространственная группа *Fm3m*)

тионов церия в составе Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. По всей видимости, имеет место эффект спилловера водорода, когда активированные атомы водорода диффундируют с металлических частиц Ru<sup>0</sup> на поверхность оксидного носителя Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> с ее восстановлением.

Для подтверждения вывода о промотировании восстановления оксидных носителей Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> за счет спилловера водорода проведены сравнительные *in situ* дифракционные исследования катализаторов и индивидуальных носителей при их нагреве в водородсодержащей атмосфере до 400 °C. На дифракционных картинах всех катализаторов не зафиксировано рефлексов от рутенийсодержащих фаз во всем температурном диапазоне. На рис. 9 в качестве примера показаны дифракционные картины для образца Ru/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>, измеренные при последовательном нагреве.

Известно, что восстановление материалов на основе диоксида церия со структурой типа флюорита рентгенографически детектируется по сильному химическому расширению кристаллической решетки из-за разницы ионных радиусов катионов Ce<sup>4+</sup> в Ce<sup>3+</sup> [81]. В связи с этим проведен анализ изменения ПЭЯ кристаллических фаз Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> в составе катализаторов и индивидуальных носителей (рис. 10). Анализ выполнен с учетом роста ПЭЯ за счет температурного расширения кристаллической решетки, рассчитанного с использованием коэффициента температурного расширения решетки для CeO<sub>2</sub> ( $\alpha = 11.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Установлено, что в случае индивидуальных носителей без рутения изменения ПЭЯ фаз Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> согласуются с линейным расширением решетки с ростом температуры до 300 °C. При 400 °C значения ПЭЯ существенно возрастают, что согласуется с данными ТПВ (рис. 7b, d) о начале восстановления катионов церия на поверхности частиц носителей Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> при указанной температуре. При нагреве в аналогичных восстановительных условиях рутенийсодержащих катализаторов уже при 100 °C зафиксирован скачкообразный рост значений ПЭЯ для фаз Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (рис. 7a, c). При дальнейшем нагреве значения ПЭЯ растут линейно, превышая ожидаемые, и остаются сильно увеличенными после охлаждения. Согласно данным ТПВ (рис. 8), довосстановление оксидных соединений рутения до металла происходит в области температур 90–100 °C. Таким образом, результаты *in situ* дифракционных исследований показали, что наличие металлических частиц Ru<sup>0</sup> в катализаторах существенно промотирует процесс частичного восстановления поверхности оксидных носителей Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> в низкотемпературной области.

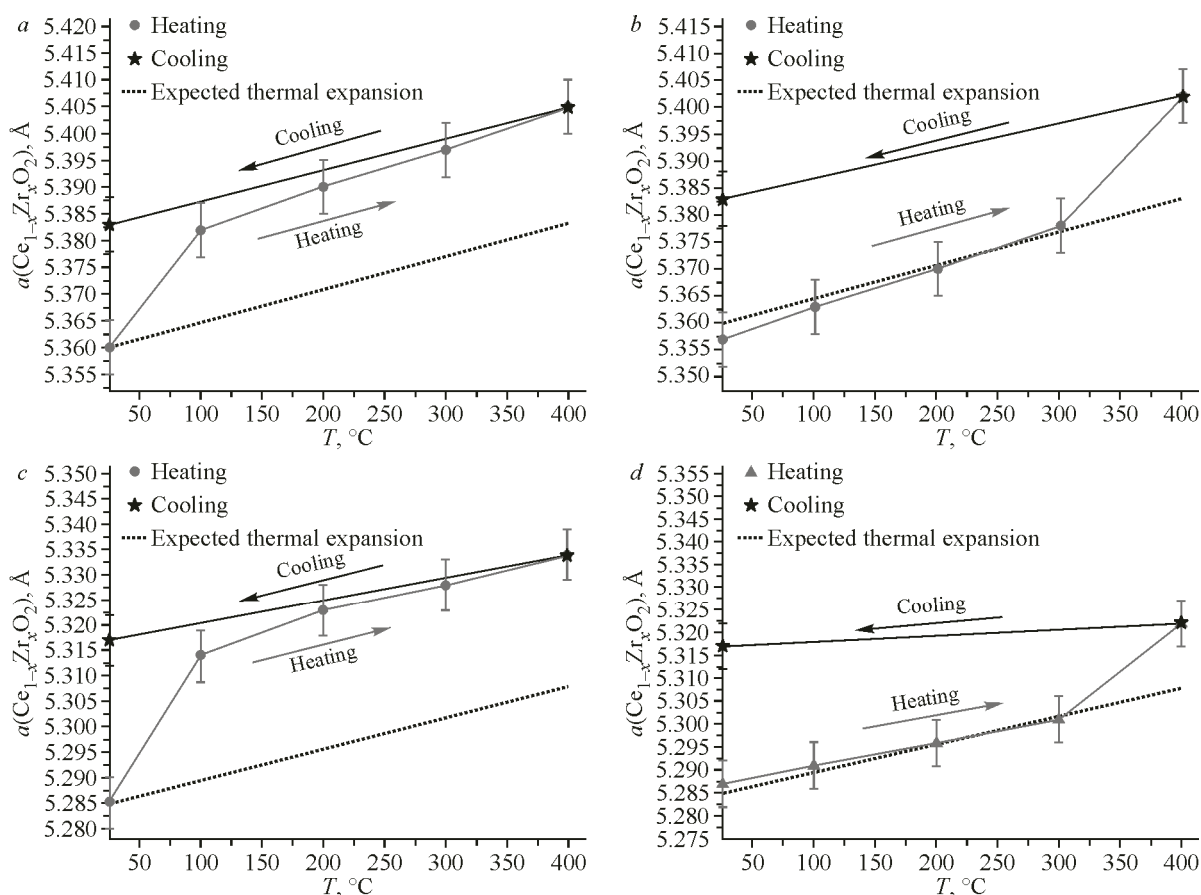


Рис. 10. Изменение ПЭЯ для фазы смешанного оксида  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  при нагреве в восстановительной атмосфере  $\text{H}_2$ : катализатора  $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  (a) и соответствующего носителя  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  (b); катализатора  $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  (c) и соответствующего носителя  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  (d)

Представленные результаты подтвердили, что в восстановительных условиях, приближенных к условиям активации и эксплуатации катализаторов  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , поверхность оксидных носителей  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  частично восстанавливается. Закономерное образование кислородных вакансий на поверхности  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  в областях межфазных границ металл – носитель открывает возможность реализации реакции метанирования по формиатному механизму [10, 12, 14–17]. Адсорбция, активация и диссоциация молекул водорода происходят на металлических центрах, а кислород-дефицитные центры на поверхности оксидного носителя  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , как акцепторы атомов кислорода, активно участвуют в адсорбции и активации молекул  $\text{CO}_2$ .

Комплексные исследования катализаторов  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  с разным катионным составом оксидного носителя ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$ ) не выявили существенных различий катализаторов по дисперсности и структуре нанесенных частиц активного компонента. Однако зафиксированы изменения окислительно-восстановительных свойств и структурных характеристик оксидных носителей разного катионного состава. При этом перечисленные изменения слабо повлияли на каталитические характеристики исследованных образцов несмотря на то, что катализаторы на основе  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  демонстрировали максимальный выход метана при температурах, немного более низких, чем у двух других образцов серии; в целом активность и селективность в реакции метанирования  $\text{CO}_2$  всех четырех систем оказались схожими. Результаты исследования структуры оксидных носителей показали, что введение Zr, с одной стороны, положительно влияет на восстанавливаемость  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  оксидов, а с другой – приводит к уменьшению содержания способных к восстановлению катионов  $\text{Ce}^{4+}$  и структурным трансформациям (переход из кубической в тетрагональную фазу), ухудшающим лабильность кислорода в структуре

носителя. Таким образом, итоговый слабовыраженный эффект допирования  $\text{CeO}_2$  цирконием может быть обусловлен балансом указанных ранее факторов.

## ВЫВОДЫ

Проведены исследования влияния катионного состава смешанных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  на функциональные свойства нанесенных рутениевых катализаторов  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  в процессе метанирования  $\text{CO}_2$ . Основное внимание уделено изучению структурных особенностей всех компонентов катализаторов и установлению взаимосвязей «состав – структура – свойства». Смешанные оксиды  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  с разной степенью катионного модифицирования ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$ ) синтезированы методом обратного соосаждения. На их основе с использованием метода сорбционно-гидролитического осаждения синтезирована серия нанесенных рутениевых катализаторов 3 мас. %  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . Результаты каталитических испытаний показали, что все катализаторы проявляют высокую активность в реакции метанирования  $\text{CO}_2$ . Наилучшие показатели по активности и селективности продемонстрировал катализатор  $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ . Однако в целом различия между образцами по указанным показателям оказались слабыми. Исследования состава и структуры катализаторов показали, что дисперсность, состояние и структура нанесенных частиц рутения близки во всех катализаторах  $\text{Ru}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . Основные различия выявлены в структуре и свойствах оксидных носителей  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . Все смешанные оксиды  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  представляют собой твердые растворы замещения на основе структуры диоксида церия. Введение циркония приводит к деформации кристаллической структуры оксида типа флюорита из-за существенной разницы ионных радиусов катионов  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ . Структурные модификации оказывают промотирующее действие на процесс восстановления оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . Легкость генерирования кислородных вакансий на поверхности оксидных носителей считается важным фактором, определяющим активность катализаторов в реакции метанирования. Однако большие степени катионного замещения приводят к уменьшению способных к восстановлению катионов  $\text{Ce}^{4+}$ . В смешанном оксиде  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  также зафиксировано начало фазового перехода из кубической в тетрагональную модификацию. Можно предположить, что с этим связан наблюдаемый слабовыраженный эффект снижения активности катализатора  $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  в метанировании  $\text{CO}_2$ , поскольку такая трансформация негативно сказывается на лабильности кислорода. Таким образом, результаты показывают важную роль в определении каталитических свойств не только состава оксидных носителей  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , но и их структурных особенностей, включая дефекты и трансформации кристаллической структуры.

Работа проведена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20075 – соглашение № 21-73-20075-П).

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W.K. Fan, M. Tahir. Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic  $\text{CO}_2$  hydrogenation to renewable methane: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9(4), 105460. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105460>
2. X. Wang, L. Zhu, Y. Liu, S. Wang.  $\text{CO}_2$  methanation on the catalyst of Ni/MCM-41 promoted with  $\text{CeO}_2$ . *Sci. Total Environ.*, **2018**, 625, 686–695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.308>
3. J. Ren, H. Lou, N. Xu, F. Zeng, G. Pei, Z. Wang. Methanation of  $\text{CO}/\text{CO}_2$  for power to methane process: Fundamentals, status, and perspectives. *J. Energy Chem.*, **2023**, 80, 182–206. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.01.034>
4. M.A. Vannice. The catalytic synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen. *Catal. Rev.*, **1976**, 14(1), 153–191. <https://doi.org/10.1080/03602457608073410>
5. C. Janke, M.S. Duyar, M. Hoskins, R. Farrauto. Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to methane. *Appl. Catal. B*, **2014**, 152–153, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.016>
6. J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei, S. Kawi. A review of recent catalyst advances in  $\text{CO}_2$  methanation processes. *Catal. Today*, **2020**, 356, 471–489. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.023>

7. H.T.T. Nguyen, Y. Kumabe, S. Ueda, K. Kan, M. Ohtani, K. Kobiro. Highly durable Ru catalysts supported on CeO<sub>2</sub> nanocomposites for CO<sub>2</sub> methanation. *Appl. Catal. A*, **2019**, 577, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.03.011>
8. A. Quindimil, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, A. Davó-Quiñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, J.A. González-Marcos, A. Bueno-López, J.R. González-Velasco. Effect of metal loading on the CO<sub>2</sub> methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysts. *Catal. Today*, **2020**, 356, 419–432. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.027>
9. M. Younas, L. Loong Kong, M.J.K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, S. Sethupathi. Recent advancements, fundamental challenges, and opportunities in catalytic methanation of CO<sub>2</sub>. *Energy Fuels*, **2016**, 30(11), 8815–8831. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01723>
10. F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan. Active site dependent reaction mechanism over Ru/CeO<sub>2</sub> catalyst toward CO<sub>2</sub> methanation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(19), 6298–6305. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02762>
11. C. Wang, H. Sun, X. Liu, X. Jin, Y. Feng, H. Shi, D. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, Z. Yan. Low-temperature CO<sub>2</sub> methanation over Ru/CeO<sub>2</sub>: Investigation into Ru loadings. *Fuel*, **2023**, 345, 128238. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128238>
12. T. Sakpal, L. Lefferts. Structure-dependent activity of CeO<sub>2</sub> supported Ru catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. *J. Catal.*, **2018**, 367, 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.08.027>
13. S. Tada, O.J. Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, H. Kameyama. Promotion of CO<sub>2</sub> methanation activity and CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures over Ru/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39(19), 10090–10100. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.133>
14. J. Liu, X. Wu, Y. Chen, Y. Zhang, T. Zhang, H. Ai, Q. Liu. Why Ni/CeO<sub>2</sub> is more active than Ni/SiO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> methanation? Identifying effect of Ni particle size and oxygen vacancy. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, 47(9), 6089–6096. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.214>
15. A. Cárdenas-Arenas, A. Quindimil, A. Davó-Quiñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, A. Bueno-López. Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO<sub>2</sub> methanation mechanism using Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl. Catal. B*, **2020**, 265, 118538. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118538>
16. C. Wang, Y. Lu, Y. Zhang, H. Fu, S. Sun, F. Li, Z. Duan, Z. Liu, C. Wu, Y. Wang, H. Sun, Z. Yan. Ru-based catalysts for efficient CO<sub>2</sub> methanation: Synergistic catalysis between oxygen vacancies and basic sites. *Nano Res.*, **2023**, 16(10), 12153–12164. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5592-3>
17. J.A.H. Dreyer, P. Li, L. Zhang, G.K. Beh, R. Zhang, P.H.-L. Sit, W.Y. Teoh. Influence of the oxide support reducibility on the CO<sub>2</sub> methanation over Ru-based catalysts. *Appl. Catal. B*, **2017**, 219, 715–726. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.011>
18. G. Botzoulaki, G. Goula, A. Rontogianni, E. Nikolaraki, N. Chalmpes, P. Zygouri, M. Karakassides, D. Gournis, N. Charisiou, M. Goula, S. Papadopoulos, I. Yentekakis. CO<sub>2</sub> methanation on supported Rh nanoparticles: the combined effect of support oxygen storage capacity and Rh particle size. *Catalysts*, **2020**, 10(8), 944. <https://doi.org/10.3390/catal10080944>
19. F. Wang, C. Li, X. Zhang, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan. Catalytic behavior of supported Ru nanoparticles on the {1 0 0}, {1 1 0}, and {1 1 1} facet of CeO<sub>2</sub>. *J. Catal.*, **2015**, 329, 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.05.014>
20. H.-F. Wang, X.-Q. Gong, Y.-L. Guo, Y. Guo, G.Z. Lu, P. Hu. A model to understand the oxygen vacancy formation in Zr-Doped CeO<sub>2</sub>: electrostatic interaction and structural relaxation. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113(23), 10229–10232. <https://doi.org/10.1021/jp900942a>
21. B.M. Reddy, A. Khan. Nanosized CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides: influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria. *Catal. Surv. Asia*, **2005**, 9(3), 155–171. <https://doi.org/10.1007/s10563-005-7552-1>
22. J. Chen, B.D. Carlson, T.J. Toops, Z. Li, M.J. Lance, S.G. Karakalos, J. Choi, E.A. Kyriakidou. Methane combustion over Ni/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: impact of ceria/zirconia ratio. *ChemCatChem*, **2020**, 12(21), 5558–5568. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000947>
23. M. Sugiura. Oxygen storage materials for automotive catalysts: ceria-zirconia solid solutions. *Catal. Surv. Asia*, **2003**, 7(1), 77–87. <https://doi.org/10.1023/a:1023488709527>
24. M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli. The dynamics of oxygen storage in ceria-zirconia model catalysts measured by CO oxidation under stationary and cycling feedstream compositions. *J. Catal.*, **2000**, 193(2), 338–347. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2887>
25. P.P. Singh, A. P. S. Kamaliny, K. Ray, S. Sengupta. The pivotal role of oxygen vacancy and surface hydroxyl in the adsorption and activation of CO<sub>2</sub> on ceria-zirconia mixed oxide. *Mol. Catal.*, **2024**, 555, 113855. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.113855>

26. K.-J. Kim, Y. Jun Kim, D. Hyun Kim, G.-R. Hong, Y.-L. Lee, K. Lee, H.-S. Roh. Zr doping on CeO<sub>2</sub> nano-cube catalysts to enhance oxygen storage capacity for water-gas shift reaction. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 495, 153634. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153634>
27. D. Devaiah, L.H. Reddy, S.-E. Park, B.M. Reddy. Ceria–zirconia mixed oxides: Synthetic methods and applications. *Catal. Rev.*, **2018**, 60(2), 177–277. <https://doi.org/10.1080/01614940.2017.1415058>
28. V.P. Pakharukova, D.I. Potemkin, V.N. Rogozhnikov, O.A. Stonkus, A.M. Gorlova, N.A. Nikitina, E.A. Suprun, A.S. Brayko, V.A. Rogov, P. V. Snytnikov. Effect of Ce/Zr composition on structure and properties of Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> oxides and related Ni/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. *Nanomaterials*, **2022**, 12(18), 3207. <https://doi.org/10.3390/nano12183207>
29. Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura. XAFS and XRD analysis of ceria–zirconia oxygen storage promoters for automotive catalysts. *Top. Catal.*, **2008**, 47(3–4), 137–147. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-9018-3>
30. C. Zhang, Z. Yuan, N. Liu, S. Wang, S. Wang. Study of catalysts for hydrogen production by the high temperature steam reforming of methanol. *Fuel Cells*, **2006**, 6(6), 466–471. <https://doi.org/10.1002/fuce.200600010>
31. I. Iglesias, A. Quindimil, F. Mariño, U. De-La-Torre, J.R. González-Velasco. Zr promotion effect in CO<sub>2</sub> methanation over ceria supported nickel catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, 44(3), 1710–1719. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.059>
32. F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker, A.-C. Roger. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for carbon dioxide methanation. *Appl. Catal. A*, **2011**, 392(1–2), 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.025>
33. X. Shang, D. Deng, X. Wang, W. Xuan, X. Zou, W. Ding, X. Lu. Enhanced low-temperature activity for CO<sub>2</sub> methanation over Ru doped the Ni/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> catalysts prepared by one-pot hydrolysis method. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, 43(14), 7179–7189. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.059>
34. S. Renda, A. Ricca, V. Palma. Precursor salts influence in Ruthenium catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane. *Appl. Energy*, **2020**, 279, 115767. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115767>
35. V.P. Pakharukova, N.A. Kharchenko, O.A. Stonkus, A.A. Saraev, A.M. Gorlova, V.N. Rogozhnikov, D.I. Potemkin. The effect of calcination gas atmosphere on the structural organization of Ru/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. *Colloids Surf., A*, **2024**, 702, 134962. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134962>
36. N.A. Kharchenko, V.P. Pakharukova, O.A. Stonkus, V.N. Rogozhnikov, A.M. Gorlova, A.A. Saraev, A.Y. Gladky, D.I. Potemkin. Ex situ and in situ studies of the structural features of ruthenium-containing Ru/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> catalysts of CO<sub>2</sub> methanation. *J. Struct. Chem.*, **2024**, 65(7), 1277–1291. <https://doi.org/10.1134/s0022476624070011>
37. T. Li, S. Wang, D. Gao, S. Wang. Effect of support calcination temperature on the catalytic properties of Ru/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> for methanation of carbon dioxide. *J. Fuel Chem. Technol.*, **2014**, 42(12), 1440–1446. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(15\)60001-9](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(15)60001-9)
38. P.A. Simonov, T.B. Shoinkhorova, P.V. Snytnikov, D.I. Potemkin, V.D. Belyaev, V.A. Sobyenin. Sposob pri-gotovleniya katalizatora (Method for Preparing a Catalyst). RU Patent 2653360C1, **2017**. [In Russian]
39. T. Egami, S.J.L. Billinge. Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials. Elsevier Science, **2012**.
40. E.M. Moroz, V.P. Pakharukova, A.N. Shmakov. XRD study of the local structure and phase composition of catalysts with use of synchrotron radiation: Method of the radial distribution of electron density. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **2009**, 603(1–2), 99–101. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.168>
41. V.P. Pakharukova, E.M. Moroz, D.A. Zyuzin. Construction of the model radial distribution curves with regard to the features of X-ray diffraction experiment. *J. Struct. Chem.*, **2010**, 51(2), 274–280. <https://doi.org/10.1007/s10947-010-0042-y>
42. X. Qiu, J.W. Thompson, S.J.L. Billinge. PDFgetX2: a GUI-driven program to obtain the pair distribution function from X-ray powder diffraction data. *J. Appl. Crystallogr.*, **2004**, 37(4), 678–678. <https://doi.org/10.1107/s0021889804011744>
43. C.L. Farrow, P. Juhas, J.W. Liu, D. Bryndin, E.S. Božin, J. Bloch, T. Proffen, S.J.L. Billinge. PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals. *J. Phys. Condens. Matter*, **2007**, 19(33), 335219. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/33/335219>
44. V.P. Pakharukova, D.I. Potemkin, O.A. Stonkus, N.A. Kharchenko, A.A. Saraev, A.M. Gorlova. Investigation of the structure and interface features of Ni/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for CO and CO<sub>2</sub> methanation. *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125(37), 20538–20550. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05529>
45. M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura. Raman scattering study of cubic–tetragonal phase transition in Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, 77(4), 1067–1071. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07270.x>

46. M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura. Diffusionless tetragonal–cubic transformation temperature in zirconia–ceria solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, 76(11), 2865–2868. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04028.x>
47. M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura. Zirconia–ceria solid solution synthesis and the temperature–time–transformation diagram for the 1:1 composition. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, 76(7), 1745–1750. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb06643.x>
48. M. Yashima, T. Hirose, S. Katano, Y. Suzuki, M. Kakihana, M. Yoshimura. Structural changes of  $ZrO_2$ – $CeO_2$  solid solutions around the monoclinic-tetragonal phase boundary. *Phys. Rev. B*, **1995**, 51(13), 8018–8025. <https://doi.org/10.1103/physrevb.51.8018>
49. P. Duran, M. Gonzalez, C. Moure, J.R. Jurado, C. Pascual. A new tentative phase equilibrium diagram for the  $ZrO_2$ – $CeO_2$  system in air. *J. Mater. Sci.*, **1990**, 25(12), 5001–5006. <https://doi.org/10.1007/bf00580121>
50. C.A. Teles, P.M. de Souza, A.H. Braga, R.C. Rabelo-Neto, A. Teran, G. Jacobs, D.E. Resasco, F.B. Noronha. The role of defect sites and oxophilicity of the support on the phenol hydrodeoxygenation reaction. *Appl. Catal. B*, **2019**, 249, 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.077>
51. M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange, B. Delmon. Characterization of  $CeO_2$ – $ZrO_2$  mixed oxides. comparison of the citrate and sol–gel preparation methods. *Chem. Mater.*, **2003**, 15(2), 395–403. <https://doi.org/10.1021/cm021274j>
52. D. Xu, Q. Wang, Y. Tang, Z. Lu, Z. Liu, S. Liu, G. Zhang, W. Su. Study on properties of the single-phase cubic  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  solid solution. *J. Phys. Condens. Matter*, **2002**, 14(44), 11265–11268. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/465>
53. V.P. Pakharukova, D.A. Yatsenko, E.Y. Gerasimov, E.N. Vlasova, G.A. Bukhtiyarova, S. V. Tsybulya. Application of pair distribution function analysis to structural investigation of alumina supported  $MoS_2$  catalysts. *Colloid Interface Sci. Commun.*, **2021**, 43, 100454. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100454>
54. P.J. Chupas, K.W. Chapman, H. Chen, C.P. Grey. Application of high-energy X-rays and pair-distribution-function analysis to nano-scale structural studies in catalysis. *Catal. Today*, **2009**, 145(3–4), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.026>
55. V.P. Pakharukova, O.A. Stonkus, A.A. Saraev, A.M. Gorlova, V.N. Rogozhnikov, A.Y. Gladky, D.I. Potemkin. Ex situ and in situ studies on structural features of  $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$  catalyst for water gas shift reaction. *Surf. Interfaces*, **2024**, 48, 104194. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104194>
56. M. Kurnatowska, W. Mista, P. Mazur, L. Kepinski. Nanocrystalline  $Ce_{1-x}Ru_xO_2$  – microstructure, stability and activity in CO and soot oxidation. *Appl. Catal. B*, **2014**, 148–149, 123–135. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.047>
57. S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E.W. McFarland, H. Metiu.  $CO_2$  methanation on Ru-doped ceria. *J. Catal.*, **2011**, 278(2), 297–309. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.12.015>
58. J. Li, Z. Liu, D.A. Cullen, W. Hu, J. Huang, L. Yao, Z. Peng, P. Liao, R. Wang. Distribution and valence state of Ru species on  $CeO_2$  supports: support shape effect and its influence on CO oxidation. *ACS Catal.*, **2019**, 9(12), 11088–11103. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03113>
59. Z. Ma, S. Zhao, X. Pei, X. Xiong, B. Hu. New insights into the support morphology-dependent ammonia synthesis activity of Ru/ $CeO_2$  catalysts. *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7(1), 191–199. <https://doi.org/10.1039/c6cy02089e>
60. A. Satsuma, M. Yanagihara, J. Ohyama, K. Shimizu. Oxidation of CO over Ru/Ceria prepared by self-dispersion of Ru metal powder into nano-sized particle. *Catal. Today*, **2013**, 201, 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.048>
61. T. Taniguchi, T. Watanebe, S. Ichinohe, M. Yoshimura, K. Katsumata, K. Okada, N. Matsushita. Nanoscale heterogeneities in  $CeO_2$ – $ZrO_2$  nanocrystals highlighted by UV-resonant Raman spectroscopy. *Nanoscale*, **2010**, 2(8), 1426. <https://doi.org/10.1039/c0nr00040j>
62. W. Huang, J. Yang, C. Wang, B. Zou, X. Meng, Y. Wang, X. Cao, Z. Wang. Effects of Zr/Ce molar ratio and water content on thermal stability and structure of  $ZrO_2$ – $CeO_2$  mixed oxides prepared via sol–gel process. *Mater. Res. Bull.*, **2012**, 47(9), 2349–2356. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.025>
63. A. Ahniyaz, T. Watanabe, M. Yoshimura. Tetragonal nanocrystals from the  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  solid solution by hydrothermal method. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109(13), 6136–6139. <https://doi.org/10.1021/jp050047c>
64. P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kašpar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani. Modification of the redox behaviour of  $CeO_2$  induced by structural doping with  $ZrO_2$ . *J. Catal.*, **1996**, 164(1), 173–183. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0373>
65. M. Reddy Benjaram, L. Katta, G. Thrumurthulu. Novel nanocrystalline  $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0.2$ ) solid solutions: structural characteristics and catalytic performance. *Chem. Mater.*, **2010**, 22(2), 467–475. <https://doi.org/10.1021/cm903282w>

66. R.C.R. Neto, M. Schmal. Synthesis of CeO<sub>2</sub> and CeZrO<sub>2</sub> mixed oxide nanostructured catalysts for the isosyntheses reaction. *Appl. Catal. A*, **2013**, 450, 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.002>
67. P. Fornasiero, R. Dimonte, G.R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani. Rh-loaded CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties. *J. Catal.*, **1995**, 151(1), 168–177. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1019>
68. F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Giona. A model for the temperature-programmed reduction of low and high surface area ceria. *J. Catal.*, **2000**, 193(2), 273–282. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2900>
69. G.L. Markaryan, L.N. Ikryannikova, G.P. Muravieva, A.O. Turakulova, B.G. Kostyuk, E.V. Lunina, V.V. Lunin, E. Zhilinskaya, A. Aboukais. Red–ox properties and phase composition CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> solid solutions. *Colloids Surf. A*, **1999**, 151(3), 435–447. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(98\)00574-3](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(98)00574-3)
70. G.R. Rao. Influence of metal particles on the reduction properties of ceria-based materials studied by TPR. *Bull. Mater. Sci.*, **1999**, 22(2), 89–94. <https://doi.org/10.1007/bf02745559>
71. X. Wu, J. Fan, R. Ran, J. Yang, D. Weng. Effect of preparation method on the surface and redox properties of Ce<sub>0.67</sub>Zr<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> mixed oxides. *J. Alloys Compd.*, **2005**, 395(1–2), 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.064>
72. J. Wang. Roles of cerium oxide and the reducibility and recoverability of the surface oxygen species in the CeO<sub>2</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 139(2–3), 315–323. [https://doi.org/10.1016/s1381-1169\(98\)00205-2](https://doi.org/10.1016/s1381-1169(98)00205-2)
73. H. Hojo, K. Hirota, S. Ito, H. Einaga. Reduction mechanism for CeO<sub>2</sub> revealed by direct observation of the oxygen vacancy distribution in shape-controlled CeO<sub>2</sub>. *Adv. Mater. Interfaces*, **2023**, 10(6), 2201954. <https://doi.org/10.1002/admi.202201954>
74. M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J.-C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, N. Hickey, J. Kašpar. Reduction of high surface area CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104(39), 9186–9194. <https://doi.org/10.1021/jp000670r>
75. C. Hori. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1998**, 16(2), 105–117. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(97\)00060-x](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(97)00060-x)
76. X. Wu, Q. Liang, X. Wu, D. Weng. Role of surface adsorption in fast oxygen storage/release of CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides. *J. Rare Earths*, **2007**, 25(4), 416–421. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(07\)60448-7](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(07)60448-7)
77. A.V. Paladino Lino, C.B. Rodella, E.M. Assaf, J.M. Assaf. Methane tri-reforming for synthesis gas production using Ni/CeZrO<sub>2</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts: Effect of Zr/Ce molar ratio. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, 45(15), 8418–8432. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.002>
78. A. Trovarelli. Structural and oxygen storage/release properties of CeO<sub>2</sub>-based solid solutions. *Comments Inorg. Chem.*, **1999**, 20(4–6), 263–284. <https://doi.org/10.1080/02603599908021446>
79. L. He, Y. Ren, Y. Fu, B. Yue, S.C.E. Tsang, H. He. Morphology-dependent catalytic activity of Ru/CeO<sub>2</sub> in dry reforming of methane. *Molecules*, **2019**, 24(3), 526. <https://doi.org/10.3390/molecules24030526>
80. R. Wang, Y. Wang, M. Ren, G. Sun, D. Gao, Y.R. Chin Chong, X. Li, G. Chen. Effect of ceria morphology on the catalytic activity of Ru/ceria for the dehydrogenation of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, 42(10), 6757–6764. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.024>
81. D. Marrocchelli, S.R. Bishop, H.L. Tuller, B. Yildiz. Understanding chemical expansion in non-stoichiometric oxides: ceria and zirconia case studies. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22(9), 1958–1965. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102648>