

## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.778.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13049

### Кислотно-основные свойства алюмооксидного носителя, модифицированного ионами европия и платины, для получения трехмаршрутных катализаторов

Сабухи Ильич Нифталиев<sup>1</sup>, Ирина Владимировна Кузнецова<sup>1✉</sup>,  
Лариса Валерьевна Лыгина<sup>1</sup>, Александр Алексеевич Синельников<sup>2</sup>,  
Лариса Васильевна Брындина<sup>3</sup>, Анна Алексеевна Пухова<sup>1</sup>,  
Елена Александровна Кривошейцева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия,  
kuznetsovaiv@mail.ru✉

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>3</sup>Воронежский государственный лесотехнический университет, Воронеж, Россия

**Аннотация.** Трехмаршрутные катализаторы способствуют одновременному превращению CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> и NO<sub>x</sub> в CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Они состоят из керамического или металлического блока ячеистой структуры, на внутреннюю поверхность которого нанесено каталитически активное покрытие, содержащее оксидные носители (оксиды алюминия, циркония и церия), благородные металлы (Pt, Pd и Rh) и модификаторы. Оксидный носитель должен иметь развитую удельную поверхность и достаточную концентрацию кислотно-основных центров, что характерно для низкотемпературной модификации γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Основные причины дезактивации катализатора – блокирование активных центров, эрозия подложки, снижение удельной поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Одним из эффективных способов повышения устойчивости катализатора к термической дезактивации является его модифицирование редкоземельными металлами (РЗМ). В данной работе для модификации поверхности платиносодержащего оксида алюминия использовали ионы Eu<sup>3+</sup>. Суспензию измельчали в бисерной мельнице, сушили на полимерной подложке при 150°C в течение 4-х часов, спекали при 500°C, исследовали методами ИК-спектроскопии, ПЭМ, индикаторным методом.

При исследовании кислотно-основных свойств поверхности порошков использовали два метода: метод ИК-Фурье спектроскопии для определения льюисовских центров и метод индикаторов Гамета для выявления бренстедовских центров.

Для определения количества кислотных центров Льюиса на поверхности экспериментальных образцов в качестве молекулы-зонда использовали пиридин. Концентрацию кислотных центров оценивали из интегральной интенсивности соответствующих этим центрам полос поглощения в спектрах адсорбированного пиридина. ИК-спектры снимали на образцах суспензий на основе оксида алюминия, модифицированных ионами платины и европия и спеченных при температурах 500°C. Образец, модифицированный ионами платины и европия, имеет наибольшую концентрацию льюисовских кислотных центров (0.28 ммоль/г). Кислотные центры на поверхности автомобильного катализатора будут способствовать сорбции и превращению углеводородов, содержащихся в выхлопных газах в углекислый газ и воду.

Содержание бренстедовских центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности стандартных растворов индикаторов при длинах волн, отвечающих максимумам их поглощения. Из результатов индикаторного анализа следует, что концентрация центров Бренстеда в образце Pt<sup>4+</sup>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> снижается с ростом рK<sub>a</sub> индикаторов. Концентрация центров Бренстеда в образце Eu<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сначала растет, затем снижается. В образце Pt<sup>4+</sup>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> большое количество межслоевой воды, так как кислотные центры Бренстеда связаны именно с этим. Добавление ионов европия снижает концентрацию межслоевой воды и будет препятствовать спеканию зерен оксида алюминия в процессе эксплуатации катализатора.

По данным просвечивающей электронной микроскопии образцы наноструктурированные. На поверхности наночастиц вытянутой формы оксида алюминия расположены наночастицы губчатой платины в

образце  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и наностержни  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; в образце  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  присутствуют и наночастицы губчатой платины, и наностержни  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Добавление модификаторов Eu, Pt вызывает снижение размера частиц оксида алюминия на 5-7 нм. Размер частиц платины практически не меняется в образцах  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Длина наностержней оксида европия уменьшается от образца  $\text{Eu}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  к образцу  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Синтезированные образцы катализаторов испытывали на стенде определения каталитической активности ООО «Экоальянс». Окислительно-восстановительные процессы превращения газов  $\text{C}_x\text{H}_y$ , CO,  $\text{NO}_x$  в конечные продукты  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  на катализаторе состава  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходят более эффективно, чем на катализаторе  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , степень конверсии увеличивается на 3-4 %.

Полученные результаты являются заделом для продолжения работ по модифицированию алюмоплатинового катализатора ионами редкоземельных элементов для эффективной очистки выхлопных газов.

**Ключевые слова:** трехмаршрутный катализатор, гамма оксид алюминия, европий, платина, кислотно-основные центры, степень превращения.

**Благодарности:** результаты исследований получены на оборудовании ООО «Экоальянс» (г. Новоуральск) и Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

**Для цитирования:** Нифталиев С.И., Кузнецова И.В., Лыгина Л.В., Синельников А.А., Брындина Л.В., Пухова А.А., Кривошейцева Е.А. Кислотно-основные свойства алюмооксидного носителя, модифицированного ионами европия и платины, для получения трехмаршрутных катализаторов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 3. С. 399-408. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2025.25/13049>

Original article

## Acid-base properties of alumina-oxide support modified with europium and platinum ions for preparation of three-route catalysts

Sabukhi I. Niftaliev<sup>1</sup>, Irina V. Kuznetsova<sup>1</sup>✉, Larisa V. Lygina<sup>1</sup>,  
Alexander A. Sinelnikov<sup>2</sup>, Larisa V. Bryndina<sup>3</sup>, Anna A. Pukhova<sup>1</sup>,  
Elena A. Krivosheitseva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation,  
[kuznetsovaiv@mail.ru](mailto:kuznetsovaiv@mail.ru) ✉

<sup>2</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

<sup>3</sup>Voronezh State Forestry Engineering University, Voronezh, Russian Federation

**Abstract.** Three-route catalysts promote the simultaneous conversion of CO,  $\text{C}_x\text{H}_y$ , and  $\text{NO}_x$  into  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}$ . They consist of a ceramic or metal block with a cellular structure, the inner surface of which is coated with a catalytically active coating containing oxide carriers (aluminum, zirconium and cerium oxides), precious metals (Pt, Pd and Rh) and modifiers.

The oxide carrier must have a developed specific surface area and a sufficient concentration of acid-base centers, which is typical for the low-temperature modification of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The main reasons for deactivation of the catalyst are the blocking of active sites, erosion of the substrate, and a decrease in the specific surface area of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . One of the effective ways to increase the resistance of a catalyst to thermal decontamination is to modify it with rare earth metals (REM). In this work,  $\text{Eu}^{3+}$  ions were used to modify the surface of platinum-containing aluminum oxide. The suspension was crushed in a bead mill, dried on a polymer substrate at 150°C for 4 hours, sintered at 500°C, and examined by IR spectroscopy, TEM, and the indicator method.

Two methods were used to study the acid-base properties of the powder surface: the IR Fourier spectroscopy method for determining Lewis centers and the Gamete indicator method for detecting Brensted centers.

Pyridine was used as a probe molecule to determine the number of Lewis acid centers on the surface of experimental samples. The concentration of acid centers was estimated from the integral intensity of the absorption bands corresponding to these centers in the spectra of adsorbed pyridine. IR spectra were taken on samples of aluminum oxide suspensions modified with platinum and europium ions and sintered at temperatures of 500°C. The sample modified with platinum and europium ions has the highest concentration of Lewis acid centers (0.28 mmol/g). Acid centers on the surface of the automotive catalyst will promote the sorption and conversion of hydrocarbons contained in exhaust gases into carbon dioxide and water.

The content of Brensted adsorption centers was determined by the change in the optical density of standard indicator solutions at wavelengths corresponding to their absorption maxima. It follows from the results of the

indicator analysis that the concentration of Brensted centers in the  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sample decreases with increasing  $\text{pK}_a$  of the indicators. The concentration of Brensted centers in the  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sample first increases, then decreases. There is a large amount of interlayer water in the  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sample, since the Brensted acid centers are associated with this. The addition of europium ions reduces the concentration of interlayer water and will prevent the sintering of aluminum oxide grains during the operation of the catalyst.

According to transmission electron microscopy, the samples are nanostructured. Sponge platinum nanoparticles in the  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sample and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nanorods are located on the surface of elongated aluminum oxide nanoparticles; sponge platinum nanoparticles and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nanorods are present in the  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  samples. The addition of Eu, Pt modifiers causes a decrease in the particle size of aluminum oxide by 5-7 nm. The size of platinum particles practically does not change in the samples  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The length of the europium oxide nanorods decreases from the  $\text{Eu}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sample to the  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sample.

Synthesized samples of catalysts were tested on the stand for determining the catalytic activity of Ecoalliance LLC. The redox processes of converting gases  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  into end products  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  on a catalyst of the composition  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  occur more efficiently than on a  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst, the degree of conversion increases by 3-4%.

The results obtained are a foundation for the continuation of work on the modification of the alumoplatin catalyst with ions of rare earth elements for effective exhaust gas purification.

**Keywords:** three-route catalyst, gamma aluminium oxide, europium, platinum, acid-base centres, conversion.

**Acknowledgments:** the research results were obtained on the equipment of Ecoalliance LLC (Novouralsk) and the Center for Collective Use of Voronezh State University. URL: <https://ckp.vsu.ru..>

**For citation:** Niftaliev S.I., Kuznetsova I.V., Lygina L.V., Sinelnikov A.A., Bryndina L.V., Pukhova A.A., Krivosheitseva E.A. Acid-base properties of alumina-oxide support modified with europium and platinum ions for preparation of three-route catalysts. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 399-408. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13049>

## Введение

Ужесточение экологических норм и совершенствование двигателей внутреннего сгорания способствует развитию технологий получения катализаторов для очистки выхлопных газов автомобилей [1]. Это связано как с повышением термической стабильности текстуры и структуры материала носителя, так и с увеличением степени дисперсности и устойчивости к спеканию нанесенных платиновых металлов при воздействии высоких температур. Трехмаршрутные катализаторы способствуют одновременному превращению  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$  и  $\text{NO}_x$  в  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Они состоят из керамического или металлического блока ячеистой структуры, на внутреннюю поверхность которого нанесено каталитически активное покрытие, содержащее оксидные носители (оксиды алюминия [2], циркония [1,2] и церия [3]), благородные металлы ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$  и  $\text{Rh}$ ) и модификаторы [2].

Использование в качестве носителя оксида алюминия связано с наличием различных модификаций глинозема, ха-

рактеризующихся термической стабильностью, текстурными и кислотно-основными свойствами [4]. Для фиксации мелкодисперсных частиц активного компонента на поверхности катализатора оксид алюминия должен иметь развитую удельную поверхность и достаточную концентрацию кислотно-основных центров, что характерно для низкотемпературной модификации, такой как  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Существенное влияние на физико-химические характеристики поверхности оказывает использование модификаторов – водных растворов нитратов магния, хрома, ванадия, марганца и др. переходных металлов с последующим осаждением на поверхности оксидов алюминия [5]. Одним из эффективных способов повышения устойчивости катализатора к термической дезактивации является его модифицирование редкоземельными металлами (РЗМ) [6,7]. При высокотемпературных обработках сохраняется достаточно высокая удельная поверхность носителя, что позволяет получать высокодисперсные катализаторы.

Основные причины дезактивации катализатора – блокирование активных

центров, эрозия подложки, снижение удельной поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Уменьшение удельной поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в свою очередь, приводит и к уменьшению поверхности активного компонента, диспергированного на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8].

Поверхность любого твердого тела гетерогенна и бифункциональна (несет на себе одновременно как кислотные, так и основные центры разной силы; центры Льюиса и Бренстеда переходят друг в друга в зависимости от характера внешних воздействий). Наличие сильных льюисовских центров на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  определяет его каталитическую активность, а присутствие основных центров необходимо учитывать при прогнозировании способности образовывать адсорбционные комплексы, что важно при использовании его как носителя [9].

В связи с этим актуальным является выбор методики оценки кислотности поверхностных адсорбционных центров с целью разработки способов изменения концентрации и соотношения между адсорбционными центрами различной природы для увеличения каталитической активности в автомобильном катализе.

В основе применения ИК-спектроскопии для исследования донорно-акцепторных свойств поверхности, а именно кислотных центров Льюиса, лежит метод спектрального зонда. О свойствах центров адсорбции судят по спектрам поглощения адсорбированных молекул и изменению полос поглощения [10].

Методом индикаторов Гамета на поверхности образцов могут быть обнаружены кислотно-основные центры Бренстеда [11, 12]. Исследователи комбинируют различные методы для определения кислотно-основного спектра поверхности монтмориллонита [13], нанодисперсных оксидов алюминия и кремния [14].

Авторы [15] для трехмаршрутных катализаторов получили суспензии на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащие ионы европия, платины. Определив pH точек нулевого заряда суспензий, исследованы процессы

термодеструкции методом синхронного термического анализа, рассчитана энергии активации процесса дегидратации суспензий. Установлено, что добавление модификаторов в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  увеличивает площадь удельной поверхности, средние размеры частиц и диаметр пор.

Исследования этих систем продолжены в данной работе с целью определения кислотно-основных свойств поверхности, морфологии и каталитической активности.

### Экспериментальная часть

Исходными материалами для приготовления образцов являлись  $\gamma$ -оксид алюминия, раствор гексагидроксоплатиновой кислоты в моноэтанолаmine предоставленные ООО «Экоальянс» (г. Новоуральск), а также раствор нитрата европия. Синтез образцов катализаторов включает приготовление суспензии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с последующим измельчением в бисерной мельнице до среднего размера частиц 7 мкм. Полученная суспензия была разделена на 3 равные части. Первая состояла только из оксида алюминия, во вторую был добавлен раствор нитрата европия, во вторую и третью вводили раствор, содержащий платину. Содержание Pt в обоих образцах составляло 0.3 мас. %,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в образце  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4.94 мас. %. Полученные суспензии сушили на полимерной подложке ( $t=150^\circ\text{C}$ ) в течение 4-х часов и отжигали при  $500^\circ\text{C}$ .

Суспензии наносили на образцы керамических блочных матриц по известной технологии [6]. Полученные образцы катализаторов испытывали на стенде Horiba CTSJ-2003.12 (рис.1, ООО «Экоальянс»). Через образцы катализаторов  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu,Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  подавали газовую смесь, образованную двумя потоками, один из которых (с постоянным расходом) состоит из  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , а второй представляет собой поток воздуха с циклически меняющимся расходом от 0 до

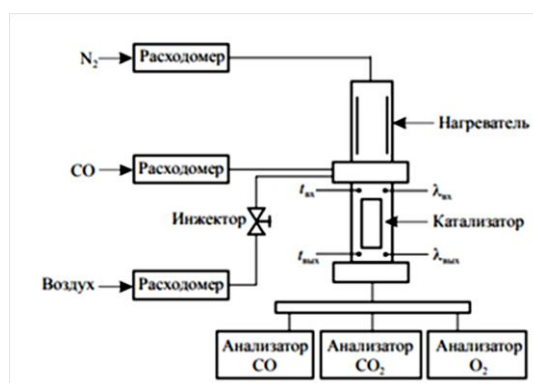


Рис. 1 Схема установки для определения каталитической активности  
 Fig. 1 Diagram of the installation for determining the catalytic activity

максимального значения. Измерение производили при непрерывном нагреве потока газа перед входом в реактор от комнатной температуры до 500°C со скоростью 3°C/мин. Концентрации CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и температуры газового потока на входе и выходе реактора ( $t_{\text{вх}}$  и  $t_{\text{вых}}$ ) регистрировались через каждые 0.5 с [6].

Исследование структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе Libra 120, (ZEISS). Приготовление препаратов для ПЭМ-исследования образцов нанопорошков осуществляли следующим образом: предметные сетки с тонкой пленкой аморфного углерода погружали в суспензию порошка с раствором желатина. Лишнюю жидкость удаляли с помощью обеззоленной фильтровальной бумаги.

При исследовании кислотно-основных свойств поверхности порошков использовали два метода: индикаторный метод для выявления брэнстедовских центров и метод инфракрасной спектроскопии для определения льюисовских центров.

ИК-спектры были получены на ИК-спектрометре ИнфралЮМ ФТ-08. Для определения количества кислотных центров Льюиса на поверхности экспериментальных образцов в качестве молекулы-зонда использовали пиридин [10]. Концентрацию кислотных центров оценивали из интегральной интенсивности соответствующих этим центрам полос поглощения в спектрах адсорбированного

пиридина. Пиридин является слабым основанием и реагирует только с сильными кислотными центрами поверхности. Концентрацию кислотных центров определяли по уравнению:

$$A = A_0 \cdot C \cdot \rho \cdot 10^{-3}, \quad (1)$$

где  $A$  – наблюдаемое интегральное поглощение полосы, см<sup>-1</sup>;  $A_0$  – интегральное поглощение полосы для концентрации адсорбата, мкмоль/г;  $C$  – концентрация адсорбированного зонда, мкм/г;  $\rho$  – количество катализатора, приходящего на 1 см<sup>2</sup> сечения светового потока, мг.

Функциональный состав поверхности полученных образцов исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (метод индикаторов Гамета) с различными значениями  $pK_a$  в интервале от 1.7 до 7.4, которые селективно сорбируются на поверхностных функциональных группах с соответствующими значениями  $pK_a$ . Содержание центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности стандартных растворов индикаторов при длинах волн, отвечающих максимумам их поглощения, с использованием спектрофотометра UNICO 2800 [11,13].

### Обсуждение результатов

ИК-спектры снимали на образцах суспензий на основе оксида алюминия, модифицированных ионами платины и европия и отожженных при температуре

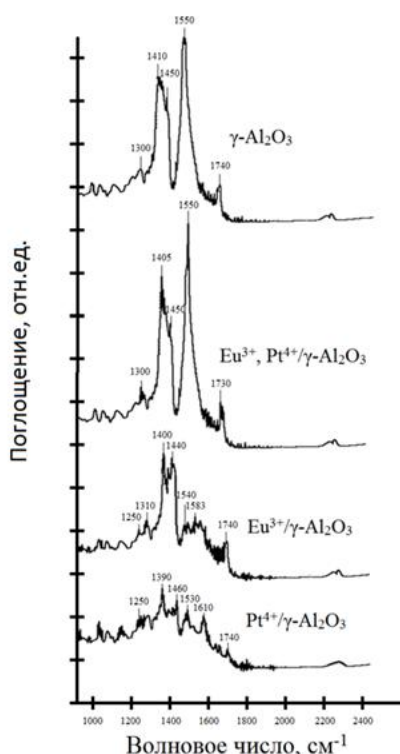


Рис. 2. ИК-спектры образцов (предварительный обжиг при 500°C) сорбирующих пиридин  
Fig. 2. IR spectra of samples (pre-firing at 500°C) sorbed with pyridine

500°C. Адсорбция пиридина на В-центре приводит к образованию иона пиридиния. Спектр этой структуры дает сильную полосу поглощения при 1540 см<sup>-1</sup> для образца Eu<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис.2). Интенсивность этой полосы поглощения в образце Pt<sup>4+</sup>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ниже. Адсорбция пиридина на L-центрах также обнаруживает координационно-связанное соединение, в ИК-спектрах эта связь идентифицируется по полосе поглощения в интервале 1447-1460 см<sup>-1</sup>. Так интенсивность полосы поглощения 1450 см<sup>-1</sup> для образца Eu<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выше, чем таковая 1460 см<sup>-1</sup> для образца Pt<sup>4+</sup>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показатели кислотности порошков по методу ИК-Фурье спектроскопии представлены в таблице 1.

Образец, модифицированный ионами платины и европия, характеризуется наибольшей концентрацией Льюисовских кислотных центров. На поверхности имеются вакантные орбитали атомов металла, способные принимать электронную пару (кислоты Льюиса-акцепторы электронов).

Как известно, непредельные углеводороды лучше сорбируются на льюисовских кислотных центрах [2, 13]. Можно предположить, что кислотные центры на поверхности автомобильного катализатора будут способствовать сорбции и превращению углеводородов, содержащихся в выхлопных газах, в углекислый газ и воду. Авторы [6] отметили повышение активности в превращении углеводородов автомобильного катализатора, поверхность которого модифицирована ионами европия и платины.

Методом индикаторов Гамета на поверхности образцов обнаружены кислотно-основные центры Бренстеда. Были использованы индикаторы: фуксин основной, метиловый оранжевый, бромтимоловый синий, нейтральный красный (табл. 2). pK<sub>a</sub> индикаторов находится в области бренстедовских центров (-1.7-15.7), характеризующих донорные свойства поверхности и в случае оксидов металлов, как правило, образованы поверхностными гидроксильными группами, ко

Таблица 1. Показатели кислотности порошков по методу ИК-Фурье спектроскопии  
Table 1. Indicators of powder acidity by the method of IR-Fourier spectroscopy

Образец	Концентрация кислотных центров Льюиса, ммоль/г
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.27
$\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.28
$\text{Eu}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.26
$\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.26

Таблица 2. Показатели кислотности порошков по методу индикаторов Гамета  
Table 2. Indicators of powder acidity according to the Gameta indicator method

Индикатор	Концентрация центров Бренстеда в образцах, спеченных при температуре 500°C, ммоль/г		
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Концентрация кислотных центров Бренстеда			
Фуксин основной $\text{pK}_a=2.1$	0.025	0.001	0.085
Метиловый оранжевый $\text{pK}_a=3.5$	0.001	0.019	0.061
Концентрация основных центров Бренстеда			
Бромтимоловый синий $\text{pK}_a=7.4$	0.026	0.003	0.034
Нейтральный красный $\text{pK}_a=9.4$	0.023	0.003	0.024

торые подразделяются на кислотные (протонодонорные центры с  $\text{pK}_a < 7$ , образующиеся в случае, если энергия связи между кислородом и водородом меньше, чем между кислородом и катионом металла) и основные (центры с  $\text{pK}_a > 7$ , образующиеся в случае, если энергия связи между кислородом и водородом превышает энергию связи кислород–катион металла, и вступающие в кислотно-основное взаимодействие с отщеплением ОН-группы).

Из результатов индикаторного анализа следует, что концентрация центров Бренстеда в образце  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  снижается с ростом  $\text{pK}_a$ , а в образце  $\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  сначала растет, затем снижается. В образце  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  большое количество межслоевой воды, так как кислотные центры Бренстеда связаны именно с этим.

Добавление ионов платины в суспензию  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  увеличивает концентрацию кислотных центров, а ионов европия – снижает как концентрацию кислотных центров Бренстеда, так и основных (табл.2). Энергия связи О-Еу выше, чем энергия связи Н-О, то есть ион европия притягивает к себе молекулы воды из межслоевого пространства. Добавление ионов европия снижает концентрацию межслоевой воды и, возможно, будет

препятствовать спеканию зерен оксида алюминия в процессе эксплуатации катализатора [6].

По данным просвечивающей электронной микроскопии образцы наноструктурированные (рис.3). На поверхности наночастиц вытянутой формы оксида алюминия расположены наночастицы губчатой платины в образце  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3г) и наностержни  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (рис. 3б); в образце  $\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  присутствуют и наночастицы губчатой платины, и наностержни  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (рис. 3в).

Добавление модификаторов Еу, Рт вызывает снижение размера частиц оксида алюминия на 5-7 нм. Размер частиц платины практически не меняется в образцах  $\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Длина наностержней оксида европия уменьшается от образца  $\text{Eu}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  к  $\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Все модификаторы располагаются на поверхности частиц оксида алюминия.

В таблице 3 представлены результаты степени конверсии при температуре 400°C по трем компонентам СО, СхНу и NO. По результатам эксперимента видно, что образец, содержащий европий  $\text{Pt}, \text{Eu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеет большую конечную степень конверсии (при 400°C), чем образец  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Это согласуется со всеми

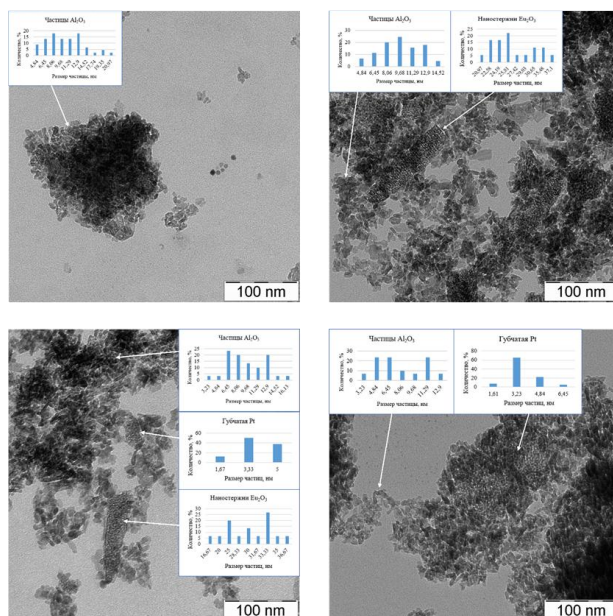


Рис.3. ПЭМ образцов отожжённых при 500°C: а)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б) Eu<sup>3+</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в) Eu<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; г) Pt<sup>4+</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig.3. TEM samples annealed at 500°C: а)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б) Eu<sup>3+</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в) Eu<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; г) Pt<sup>4+</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 3. Степень конверсии при температуре 400°C по трем исходным компонентам CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> и NO<sub>x</sub>

Table 3. The degree of conversion at a temperature of 400°C for the three initial components of CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> and NO<sub>x</sub>

Компонент выхлопных газов	Процессы превращения	Степень конверсии при 400°C, %	
		Pt, Eu / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CO	2CO+O <sub>2</sub> → 2CO <sub>2</sub>	97.96	93.99
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	2C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> + (4x+y) O <sub>2</sub> → 2xCO <sub>2</sub> + yH <sub>2</sub> O	96.96	92.47
NO	2NO + 2CO → N <sub>2</sub> + 2CO <sub>2</sub>	91.98	89.69

предыдущими результатами экспериментов, показывающих положительное влияние европия на свойства катализатора.

### Заключение

Набор центров разных типов, силы и концентрации формирует кислотно-основной спектр, индивидуальный для поверхности каждого твердого тела. Поверхность оксида алюминия, модифицированного ионами платины и европия, обладает как донорными свойствами за счет групп -ОН (из межслоевых молекул воды), так и акцепторными за счет наличия ионов металлов. В целом полученные

образцы являются носителями Льюисовой кислотности.

В образце Pt<sup>4+</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сила кислотных центров Бренстеда выше, чем в Eu<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а сила Льюисовских центров ниже. Присутствие дополнительного иона металла Eu<sup>3+</sup> увеличивает акцепторные свойства поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Добавление ионов европия снижает концентрацию межслоевой воды, что препятствует спеканию зерен оксида алюминия в процессе эксплуатации катализатора. Образцы суспензий, прокаленные при 500°C, нанодисперсны. На поверхности обнаружены наночастицы губчатой пла-

тины, наностержни  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Следовательно, каталитически активный носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащий платину и стабилизированный ионом европия, обеспечивает формирование покрытия на керамических блочных матрицах, которое характеризуется определенным набором кислотно-основных центров, понижением размера частиц оксида алюминия на 5-7 нм, и, в следствии этого, увеличением площади удельной поверхности. Конверсия газов

$\text{C}_x\text{H}_y$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  на катализаторах состава  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  выше, чем на катализаторе  $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на 3-4 процента.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Denisov S.P., Alikin E.A., Baksheev E.O., Rychkov V.N. Kataliz v avtomobil'noj otrasli. Vzaимное razvitie i sovremennoe sostojanie. *Kataliz v promyshlennosti*. 2023; 23(1): 75-81. (In Russ.)
2. Ismailov Z.R., Shkrabina R.A., Korjabkina N.A. Aljumooksidnye nositeli: proizvodstvo, svojstva i primenenie v kataliticheskikh processah zashhity okruzhajushhej sredy. *Jekologija. Serija analiticheskikh obzоров mirovoj literatury*. 1998; 50: 1-80. (In Russ.)
3. Brykin A.V., Artemov A.V., Kolegov K.A. Analiz rynka redkozemel'nyh jelementov (RZJe) I RZJe-katalizatorov. *Kataliz v promyshlennosti*. 2013; 4: 7-15. (In Russ.)
4. Karpov S.I., Selemenev V.F. Infrakrasnaya spektroskopiya sorbentov. ushebnoe posobie, Voronezh, Nauchnaya kniga, 2024, 375 p. (In Russ.)
5. Romanova R.G., Petrova E.V. Kislотно-osnovnye svojstva poverhnosti oksidov aljumnija. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta*. 2006; 6: 73-88. (In Russ.)
6. Niftaliev S.I., Chiragov F.M., Kuznetsova I.V., Nikiforova A.D., Sugatov D.S., Baksheev E.O., Rychkov V.N., Salnikova A.D. Thesynthesis, study of physicochemical properties and evaluation of catalytic activity of a three-way catalyst modifier containing europium (III) oxide. *Azerbaijan chemical journal*. 2023; 4: 112-119.
7. Dubko A.I., Judin N.V., Pinchuk Ju.A., Obuhov E.O. Issledovanie aktivnosti palladievых katalizatorov na keramicheskikh nositeljah s dobavkami oksidov redkozemel'nyh jelementov (ORZJe). *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii*. 2017; 31(5): 52-53. (In Russ.)
8. Cai Y., Ren X., Lang Y., Liu Z. Retraction: Sequestration and speciation of Eu(III) on gamma alumina: role of temperature and contact order. *Environ Sci Process Impacts*. 2015; 17(11): 1904-1914.
9. Dzis'ko V.A., Karnauhov A.P., Tarasova D.V. Fiziko-himicheskie osnovy sinteza okisnyh katalizatorov, Novosibirsk, Nauka: Sib. otd., 1978, 384 p. (In Russ.)
10. Paukshtis E.A., Jurchenko Je.N. Primenenie IK-spektroskopii dlja issledovaniya kislотно-osnovnyh svojstv geterogenных katalizatorov. *Uspehi himii*. 1983; 22(3): 426-454. (In Russ.)
11. Niftaliev S.I., Gorbunova E.M., Peregudov Ju.S., Kuznecova I.V., Plotnikova S.E., Skorohod O.A. Issledovanie fiziko-himicheskikh svojstv glin dlja sozdaniya aljumosilikatnyh katalizatorov. *Himicheskaja promyshlennost' segodnja*. 2020; 1: 48-53. (In Russ.)
12. Zaharova N.V., Sychev M.M., Korsakov V.G., Mjakin S.V. Jevoљucija donorno-akceptornyh centrov poverhnosti segnetojel-ektrikov pri dispergirovanii. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*. 13(1): 56-62. (In Russ.)
13. Dong Liu, Peng Yuan, Hongmei Liu, Jingong Cai, Zonghua Qin, Daoyong Tan, Qing Zhou, Hongping He, Jianxi Zhu Influence of heating on the solid acidity of montmorillonite: A combined study by DRIFT and Hammett indicators. *Applied Clay Science*. 2011; 52: 358-363.

14. Syzrantseva V.V., Mjakinb S.V., Katshev P. A. Comparative Study of Surface Acid-Base Properties of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanoparticles Prepared by Different Methods. *Glass Physics and Chemistry*, 2022; 48(6): 636-641.

15. Niftaliev, S.I., Kuznecova, I.V., Nikiforova, A.D., Sugatov, D.S., Alikin, E.A., Baksheev, E.O., Rychkov, V.N. Fiziko-himicheskie svojstva suspenzij na osnove oksida aljuminija i perspektivy ih primeneniya. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssessy*. 2023; 23(5): 811-821. (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**С.И. Сабухи** – д.х.н., профессор, зав.кафедрой, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: niftaliev@gmail.com

**И.В. Кузнецова** – к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: kuznetsovaiv@mail.ru (автор для переписки)

**Л.В. Лыгина** – к.т.н., доцент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: llw00@yandex.ru

**А.А. Синельников** – к.ф.-м.н., научный сотрудник, кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: aa\_sinelnikov@mail.ru

**Л.В. Брындина** – д.с.х.н. доцент, главный научный сотрудник лаборатории промышленных биотехнологий, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: bryndinv@mail.ru

**А.А. Пухова** – студент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: annapuhova03@yandex.ru

**Е.А. Кривошейцева** – студент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: ekrivosheitseva@yandex.ru

**S.I. Sabukhi** – Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, E-mail: niftaliev@gmail.com

**I.V. Kuznetsova** – Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, E-mail: kuznetsovaiv@mail.ru

**L.V. Lygina** – Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, E-mail: llw00@yandex.ru

**A.A. Sinelnikov** – Department of Materials Science and Nanosystems Industry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: aa\_sinelnikov@mail.ru

**L.V. Bryndina** – Chief Researcher of the Laboratory of Industrial Biotechnology, Voronezh State Forestry Engineering University named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation, e-mail: bryndinv@mail.ru

**A.A. Pukhova** – Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Pr 19, Voronezh, Russian Federation, E-mail: annapuhova03@yandex.ru

**E.A. Krivosheitseva** – Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, E-mail: ekrivosheitseva@yandex.ru

*Статья поступила в редакцию 28.05.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.*

*The article was submitted 28.05.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.*