

Wrocław, March 30, 2020.

### **Abstract of the Ph.D. dissertation**

## **"Gold nanoparticles supported on Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> crystallites of defined morphology as active and stable catalysts of CO oxidation."**

Oleksii Bezkrovnyi, M.Sc.

Supervisor: Prof. Leszek Kępiński

This work was done in the Department of Nanomaterials Chemistry and Catalysis of the Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences.

Currently, Au/ceria catalysts are widely used for many industrially relevant Red-Ox reactions. In particular, they are highly active in CO-oxidation reaction, which is very important from the ecological point of view. That is the main reason why this group of catalysts is intensively investigated for the last decade. The aim of the study was searching for the synergy between nanostructured, Eu-doped ceria support, and Au nanoparticles deposited on it. Such synergy could enable obtaining multifunctional, performable, and thermally stable catalyst for CO oxidation. Special attention was devoted to the in-situ investigation of Red-Ox processes occurring on Au/ceria catalysts under operation conditions – indispensable to get insight into the reaction mechanism.

The thesis is a collection of six monothematic articles published in the refereed international scientific journals. It also includes the recapitulation containing the following chapters: main objectives of the work; introduction, which presents the statement of the problem; the summary of the results published in the papers; general conclusions; bibliography, and the author's scientific achievements. The presentation of the results of this thesis has been divided into sections, reflecting the successive research stages: synthesis and growth of Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanocubes, thermally induced processes in ceria nanocubes, synthesis and thermally induced sintering and redispersion processes of Au nanoparticles in Au/Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts, and the effect of the Eu doping on the efficiency of Au/Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalyst in CO-oxidation.

The Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0-0.30) nanocrystals with a cube-shape morphology were synthesized using an optimized microwave-assisted hydrothermal (MWHT) method. The oriented attachment (OA) was identified as the main growth mechanism of the ceria nanocubes in the MWHT

process applied. The effect of doping with Eu on structure, morphology, and reducibility of ceria nanocubes was thoroughly investigated. In particular, the ordering of oxygen vacancies in highly Eu doped ( $x \geq 0.1$ ) ceria nanoparticles and its influence on the reducibility of ceria nanoparticles was observed. On the base of HR-TEM images, a structural model of the doped ceria as a defect C-type structure was proposed. It was shown that the presence of superstructure facilitates the process of  $\text{Ce}^{4+}$  reduction. The thermally induced reconstruction of  $\{110\}$  – terminated edges of ceria nanocubes into  $\{111\}$ -nanofaceted structures demonstrated and discussed. In the reducing environment, the reconstruction occurs at 500 °C, at the temperature 100 °C lower than in the oxidizing atmosphere.

The wet-chemical procedure of decoration of the ceria-based supports with size-controlled gold nanoparticles was elaborated. It appeared that the doping of ceria nanocubes with  $\text{Eu}^{3+}$  results in the "anchoring" of the deposited Au nanoparticles, improving their stability. However, it prevents also the "redispersion" process responsible for the formation of Au nanoparticles smaller than 2 nm, of high catalytic activity. The role of Eu doping on the reducibility of  $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$  catalyst was investigated using  $\text{H}_2$ -TPR and NAP-XPS techniques. Unexpectedly, the doping decreases the reducibility of  $\text{Ce}^{4+}$  in the  $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$  system. Moreover, the concentration of  $\text{Au}^+$  species in  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  is two times higher as compared to  $\text{Au}/\text{Ce}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{O}_2$ . It was found that  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  reduction in  $\text{Au}/\text{Ce}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{O}_2$  treated in a hydrogen atmosphere begins at 100-200 °C and  $\geq 400$  °C, respectively. Thus, the  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  reduction is probably irrelevant to industrially important low-temperature Red-Ox reactions (CO oxidation and water-gas shift) potentially catalyzed by  $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ . Application of an in-situ DRIFTS method enabled the identification of the CO adsorption sites ( $\text{Au}^{\delta-}$ ,  $\text{Au}^0$ , and  $\text{Au}^{\delta+}$ ) available on Au/ceria in the typical temperature window of the CO oxidation reaction. The  $\text{Au}^0:\text{Au}^{\delta+}:\text{Au}^{\delta-}$  ratio in  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  and  $\text{Au}/\text{Ce}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{O}_2$  samples is nearly identical at 100 °C, while these samples show the large differences in activity towards the CO oxidation reaction at this temperature. Thus, the lower activity in CO oxidation, observed for Eu-doped samples does not originate from an electronic effect of the Eu dopant or different adsorption sites but is the result of the absence of the very small Au clusters ( $< 2$  nm).

Wrocław, 30 marca 2020 r.

## Streszczenie rozprawy doktorskiej

### **“Nanocząstki złota osadzone na powierzchni krystalitów $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-y}$ o zdefiniowanej morfologii jako aktywne i stabilne katalizatory reakcji utleniania CO”**

mgr Oleksii Bezkrovnyi

Promotor: prof. dr hab. Leszek Kępiński

Rozprawa doktorska wykonana w Oddziale Chemii Nanomateriałów i Katalizy

Obecnie katalizatory typu Au/CeO<sub>2</sub> są szeroko stosowane w wielu przemysłowo stosowanych reakcjach typu Red-Ox. W szczególności, katalizatory te są bardzo aktywne w reakcji utleniania CO, co jest ważne z punktu widzenia ekologii. Jest to główną przyczyną, intensywnego rozwoju tej grupy katalizatorów w ostatniej dekadzie. Przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej są kształto-selektywne nanocząstki tlenku ceru dotowane europem jako „aktywne” nośniki dla nanocząstek Au, aktywnych w reakcji utleniania CO. Celem pracy jest poszukiwanie synergii pomiędzy nanostrukturalnym, domieszkowanym nośnikiem  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-y}$  i osadzonymi na nim nanocząsteczkami złota w perspektywie otrzymania wielofunkcyjnego, wydajnego i termicznie stabilnego katalizatora reakcji Red-Ox. Szczególną uwagę poświęca się badaniom in-situ procesów Red-Ox na katalizatorach Au/CeO<sub>2</sub> w warunkach pracy, które są kluczowymi czynnikami odpowiedzialnymi za aktywność katalityczną.

Niniejsza praca jest przygotowana w postaci zbioru sześciu artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Praca doktorska obejmuje podsumowanie zawierające następujące rozdziały: główne cele pracy; wprowadzenie, przedstawiające problem badawczy; główne wyniki przedstawione w odpowiednich publikacjach naukowych; wnioski, które opisują główne wyniki naukowe; bibliografia i osiągnięcia naukowe autora. Sekcja „główne wyniki” została podzielona na następujące podsekcje zgodnie z kryteriami badań naukowych: Synteza i wzrost nanokostek  $Ce_{1-x}Eu_xO_2$ , termicznie indukowane procesy w nanokostkach tlenku ceru, synteza i termicznie indukowane procesy spiekania i redispersji nanocząstek Au w katalizatorach Au/ $Ce_{1-x}Eu_xO_2$ , wpływ domieszkowania Eu na wydajność katalizatora Au/ $Ce_{1-x}Eu_xO_2$  w reakcji utleniania CO.

Zgodnie z wyznaczonym celem opracowano optymalną metodę syntezy nośników - nanokrystalitów  $Ce_{1-x}Eu_xO_2$  ( $x=0-0.30$ ) o kształcie sześciennym metodą hydrotermalno-

mikrofalową (HTMF). Wykazano, że przyłączenie zorientowane jest głównym mechanizmem wzrostu nanokryształów tlenku ceru w mocno zasadowych warunkach w procesie HTMF. Określono wpływ domieszkowania europem na procesy wzrostu i strukturę krystaliczną kostek  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-y}$ . Zbadano uporządkowanie luk tlenowych w nanokostkach  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-y}$  przy zawartości Eu od  $x=0,1$  oraz ich wpływ na redukowalność nanocząstek tlenku ceru. Na podstawie zdjęć HRTEM został zaproponowany model struktury dotowanego tlenku ceru jako zdeformowana struktura typu C. Wykazano, że obecność nadstruktury ułatwia proces redukcji  $Ce^{4+}$ . Termoindukowana rekonstrukcja krawędzi nanokostek do nanofasetkowanych struktur typu  $\{111\}$  została pokazana i przedyskutowana. Pokazano, że w warunkach redukowalnych ta rekonstrukcja występuje przy  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , o  $100\text{ }^\circ\text{C}$  niżej niż w warunkach utleniających. Opracowano metodę osadzenia nanocząstek złota o kontrolowanym rozmiarze na powierzchni nośnika – kostek  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-y}$ . Stwierdzono, że dodatek europu do nośnika  $CeO_2$  powoduje zwiększenie odporności termicznej nanocząstek złota na spiekanie według mechanizmu tzw. „kotwiczenia” na defektach powierzchniowych i jednocześnie blokuje termoindukowaną redispersję osadzonych nanocząstek złota, odpowiedzialną za tworzenie nanocząstek Au mniejszych niż  $2\text{ nm}$ , obserwowanych na niedomieszkowanych nanokostkach  $CeO_2$ .

Metodami  $H_2$ -TPR, NAP-XPS został zbadany wpływ Eu na redukowalność katalizatora  $Au/Ce_{1-x}Eu_xO_2$ . Pokazano, że dodatek Eu obniża redukowalność  $Ce^{4+}$  w  $Au/Ce_{1-x}Eu_xO_2$ . Ponadto, stężenie  $Au^+$  w  $Au/CeO_2$  jest dwa razy wyższe w porównaniu do  $Au/Ce_{0.80}Eu_{0.20}O_2$ . Zostało pokazane, że redukcja  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  i  $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$  w atmosferze  $H_2$  następuje odpowiednio przy  $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  i  $\geq 400\text{ }^\circ\text{C}$ . Redukcja  $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$  jest więc prawdopodobnie nieistotna dla niskotemperaturowych reakcji Red-Ox stosowanych w przemyśle (utlenianie CO i konwersja CO z parą wodną), które mogą być katalizowane przez  $Au/Ce_{1-x}Eu_xO_2$ . Stosując metody in-situ DRIFTS zostały zidentyfikowane miejsca adsorpcji CO ( $Au^{\delta-}$ ,  $Au^0$  i  $Au^{\delta+}$ ) dostępne na powierzchni  $Au/CeO_2$  przy typowych temperaturach reakcji utleniania CO. Stosunek  $Au^{\delta-}: Au^0: Au^{\delta+}$  w  $Au/CeO_2$  i  $Au/Ce_{0.80}Eu_{0.20}O_2$  przy  $100\text{ }^\circ\text{C}$  - temperaturze, przy której wykazują największą różnicę w aktywności katalitycznej w reakcji utlenienia CO - jest podobny. Wskazuje to, że niższa aktywność w utlenianiu CO, obserwowana dla próbek domieszkowanych Eu nie jest związana z efektami elektronowymi indukowanymi przez wprowadzenie domieszki Eu lub różnych typów centrów adsorpcji, ale jest wynikiem braku bardzo małych ( $<2\text{ nm}$ ) nanocząstek Au.