

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
PdO/Mn_{0.20}Ce_{0.80}O_{2-δ} И PdO/M_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-δ},
ГДЕ М — Cu, Bi, В РЕАКЦИИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА**

© Е. Ю. Либерман¹, Б. С. Клеусов², Е. А. Симакина¹, Т. В. Конькова¹,
В. Н. Грунский¹, А. Д. Стоянова¹, А. В. Денисенко¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

² АО «НИИГрафит»,
111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1
E-mail: liberman e.i@muctr.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

После доработки 14 августа 2023 г.

Принята к публикации 28 августа 2023 г.

Синтезированы высокодисперсные твердые растворы Mn_{0.20}Ce_{0.80}O_{2-δ} и M_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-δ}, где М — Cu, Bi, методом соосаждения с последующей термообработкой. Характеризация материалов проведена методами рентгенофазового анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии и газовой хроматографии. Синтезированные композиции демонстрируют высокую активность в реакции полного окисления метана. Показана перспективность применения синтезированных твердых растворов в качестве носителя палладия. Каталитическая активность синтезированных образцов 0.5% PdO/Mn_{0.20}Ce_{0.80}O_{2-δ} и 0.5% PdO/Cu_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-δ} превосходит активность образца сравнения 0.5 PdO/γ-Al₂O₃, что демонстрирует целесообразность применения сложнооксидных композиций в качестве носителя активного компонента.

Ключевые слова: диоксид церия; твердый раствор; палладий; полное окисление метана; каталитическое окисление

DOI: 10.31857/S0044461823020044; EDN: OUIQIS

Одной из актуальных проблем современности является загрязнение атмосферы продуктами антропогенной деятельности человека, к которым относятся газовые выбросы промышленности и автотранспорта, содержащие такие токсичные компоненты, как угарный газ, углеводороды, сажа и др. Для предотвращения этой проблемы предлагается использование различных «зеленых» видов топлива, например метана. В отличие от других углеводородных источников энергии эмиссия парникового газа CO₂ в этом случае

самая низкая, что позволяет рассматривать метан в качестве перспективного источника энергии. Однако его существенным недостатком является высокий парниковый эффект, превышающий таковой для CO₂ в 25 раз [1], что вызывает необходимость исключения попадания в атмосферу следов метана при его использовании в различных производственных процессах и в автомобильных двигателях. Особое место в решении этой проблемы принадлежит беспламенному сжиганию метана в присутствии катализато-

ров на основе благородных металлов ($\text{MO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, где М — Pd, Pt) и сложноокисных композиций [2]. Преимуществом палладийсодержащих катализаторов является их высокая активность, недостатком — низкая термическая устойчивость. Решением проблемы очистки газовых выбросов от метана могло бы быть применение в качестве носителя церийсодержащих флюоритоподобных твердых растворов, что позволяет повысить каталитическую активность, снизить температуру проведения процесса и тем самым увеличить срок эксплуатации катализатора [2]. Представляет интерес бикомпонентная система $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, проявляющая высокую активность в реакциях окисления CO и C_3H_8 , толуола и формалина, селективного окисления CO в токе H_2 (PROX-процесс), восстановления NO аммиаком, дожигания сажи и др. [3]. Проявление высокой каталитической активности $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ обусловлено формированием высокодефектной структуры, а именно твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ на основе кристаллической решетки CeO_2 , в процессе образования которых происходит генерирование большого количества дефектов и анионных вакансий, способствующих повышению мобильности кислорода в кристаллической решетке и буферной емкости по кислороду благодаря редокс-превращениям $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ и $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ и, как следствие, росту каталитической активности [4, 5]. С целью дополнительного повышения активности целесообразно проводить допирование вышеуказанных материалов ионами Cu^{2+} и Bi^{3+} [67].

Цель работы — синтез катализаторов $\text{PdO}/\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$, где М — Cu, Bi, и определение их каталитической активности в реакции полного окисления метана.

Экспериментальная часть

Синтез $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, где М — Cu, Bi, проводили путем соосаждения гидроксидов церия, марганца, висмута и меди. Для синтеза использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (ч.д.а., ООО «Завод редких металлов»), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (ч.д.а., ООО «Завод редких металлов»), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а., АО «Ленреактив») и $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ч.д.а., ООО «Унихим»). Исходные растворы нитратов металлов, концентрация которых составляла $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, смешивали в заданном стехиометрическом соотношении. Осаждение проводили путем добавления раствора KOH ($0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) (ч.д.а., АО «Ленреактив») до достижения pH 10–11. Осадок оставляли для «старения» в течение 1 ч, затем отфильтровали на вакуум-фильтре, тщательно промывали дистиллированной во-

дой, полученной с помощью дистиллятора ДЭ-4М (ООО «Завод ЭМО») для удаления адсорбированных NO_3^- , сушили при 80°C в течение 10 ч и прокаливали при температуре 500°C в течение 2 ч, скорость подъема температуры составляла $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Получение нанесенных Pd-содержащих катализаторов на основе синтезированных твердых растворов и гранулированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (АОК-63-11, размер гранул составлял 0.4–1 мм, марка В, ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза») проводили методом пропитки.

Расчетное количество прекурсора ацетилацетоната палладия $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (ч., CAS № 14024-61-4, Merck) в количестве 0.5 мас% (в пересчете на металл) растворяли при нагревании в этиловом спирте (96.3%, ГОСТ 5962–2013, ЗАО «Ферейн»). Полученный раствор прекурсора смешивали с синтезированными композициями, выдерживали на водяной бане при температуре кипения этанола (78°C) до полного испарения растворителя. Полученный образец прокаливали при температуре 250°C в течение 2 ч, скорость подъема температуры $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Фазовый состав синтезированных материалов исследовали методом рентгеновской дифракции на установке Bruker D8 Advance (Bruker) с монохроматическим CuK_α -излучением ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с шагом 0.01° и временем накопления 0.3 с/шаг. Расчет кристаллографических характеристик проводился методом полнопрофильного анализа с применением программного обеспечения дифрактометра Topas R. Расчет области когерентного рассеяния (ОКР) проводили по уравнению Селякова–Шеррера.

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью анализатора X-MAX (Oxford Instruments). Анализ проводили в 3–4 произвольно выбранных точках пробы с последующим усреднением результатов.

Дисперсные свойства катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100 (разрешение — 0.18 нм, напряжение — 200 кВ). Для устранения агломерации частиц проводили предварительное ультразвуковое диспергирование в изопропиловом спирте (х.ч., ООО «Химмед») в течение 10 мин.

Текстурные характеристики исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome). Дегазацию образцов проводили при температуре 200°C в течение 4 ч. Удельную поверхность рассчитывали по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера, объем пор определяли

при относительном давлении P/P_s 0.95, распределение пор по размерам — по уравнению Баррета–Джойнера–Халенды с использованием программного обеспечения анализатора.

Каталитическую активность образцов в реакции полного окисления метана исследовали проточным методом. Для этого в U-образный кварцевый реактор загружали навеску образца массой 0.3 г, затем производили нагрев до необходимой температуры и пропускали через реактор газовую смесь. Исследование каталитической активности в реакции полной конверсии метана исследовали на модельной смеси: CH_4 — 1 об%, O_2 — 8 об%, N_2 — баланс (ОАО «Линде Газ Рус»). Эксперименты проводили при скорости подачи газовой смеси $60 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ в интервале температур $20\text{--}700^\circ\text{C}$. Концентрацию компонентов газовой смеси (O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 и H_2O) измеряли методом газовой хроматографии на приборе CHROM-5 (CHROM). Разделение проводили на колонках с молекулярными ситами NaX (Restek, $l = 2.5 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$) и ParoPak Q (Agilent Technologies Inc., $l = 5 \text{ м}$, $d = 2 \text{ мм}$). Для регистрации сигнала использовали детектор по теплопроводности.

Конверсию метана X рассчитывали по уравнению

$$X = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где c_0 — концентрация метана в исходной газовой смеси (об%), c — концентрация метана в смеси на выходе из реактора (об%).

Активность катализаторов оценивали по температурам 50- и 90%-ной конверсии метана.

Обсуждение результатов

Согласно результатам исследований, проведенных методом рентгеновской дифракции, синтезированные образцы обладают флюоритоподобной кристаллической решеткой, о чем свидетельствует наличие рефлексов 28.5 , 33.1 , 47.5 , 56.3 , 59.1 , 69.4 и 76.7 , соответствующих кристаллографическим граням (111), (200), (220), (311), (222), (400) и (331) диоксида церия. На рентгенограмме не наблюдается пиков, которые можно было бы отнести к соединениям марганца, меди или висмута. По данным результатов элементного анализа, содержание компонентов соответствует заданному условиям эксперимента химическому составу синтезированных композиций. Причиной этого является формирование твердых растворов замещения на основе кубической решетки диоксида церия, о чем свидетельствует смещение рефлекса в область больших углов и уменьшение величины па-

раметра кристаллической решетки. Так, для образцов $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ и $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ величина параметра решетки составляет 5.402 и 5.409 \AA соответственно, что меньше такового значения для чистого диоксида церия 5.412 \AA . Наблюдаемое уменьшение обусловлено замещением в кристаллической решетке диоксида церия ионов церия ионами марганца и меди, имеющими меньший ионный радиус: Mn^{3+} — 0.7 \AA (по Белову–Бокию), Cu^{2+} — 0.8 \AA — относительно ионного радиуса Ce^{4+} — 0.88 \AA . Следует отметить, что образование твердых растворов приводит к образованию аморфизированных структур, что в значительной мере выражено для медьсодержащего образца (рис. 1, кривая 2) и является характерным для подобных систем [7, 8].

Наблюдаемое увеличение параметра решетки висмутсодержащего образца (5.412 \AA) обусловлено большим размером ионного радиуса Bi^{3+} (1.20 \AA), что приводит к расширению межплоскостного расстояния и, следовательно, к увеличению параметра решетки [8].

В результате допирования диоксида церия ионами Mn^{2+} и Bi^{3+} происходит уменьшение области когерентного рассеяния до $11\text{--}15 \text{ нм}$ относительно таковой для чистого диоксида церия (19 нм), что связано с их частичной сегрегацией на поверхности, сопровождающейся возникновением межфазных границ, ограничением роста частиц и повышением дисперсности системы [9]. Для образца $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ расчет ОКР провести не удалось вследствие образования аморфизированной структуры.

Для палладийсодержащих образцов не наблюдалось появления рефлексов, характерных для соединений палладия, что, по-видимому, обуслов-

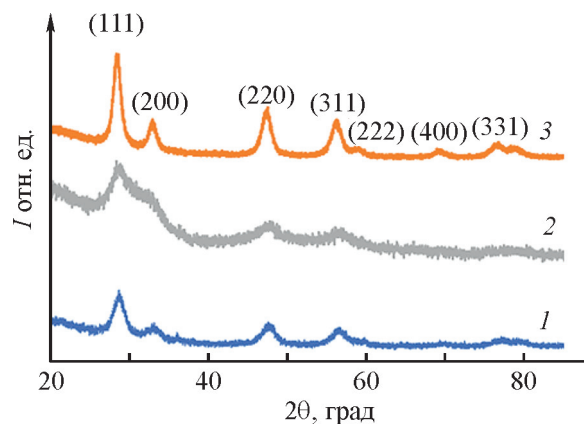


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных материалов. 1 — $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, 2 — $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, 3 — $\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$.

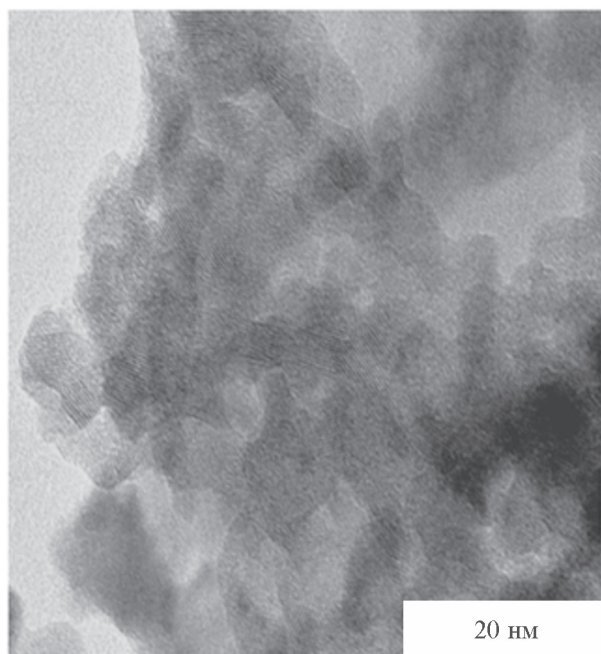


Рис. 2. Микроснимок, выполненный методом ПЭМ, образца $\text{PdO}/\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$.

лено ограниченностью метода рентгеновской дифракции.

По данным ПЭМ, образцы обладают сильно-агломерированной структурой, что является характерным для материалов, полученных соосаждением в водной среде (рис. 2). Частицы имеют форму, близкую к сферической, средний размер составляет 12 ± 2 нм. На поверхности нанесенных композиций не отмечено присутствия частиц палладийсодержащих соединений. Полученный результат обусловлен как высокой плотностью церийсодержащих матери-

алов, затрудняющих проведение исследований, так и формированием структур, не детектируемых методом ПЭМ, в частности твердый раствор $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ [10].

Синтезированные материалы обладают мезопористой структурой, о чем свидетельствует наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции–десорбции азота, приведенных на рис. 3, *а*. Изотермы адсорбции–десорбции азота образцов относятся к изотермам IV типа по номенклатуре ИЮПАК. Допирование твердого раствора $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$ ионами Cu^{2+} приводит к небольшому увеличению удельной поверхности с 71 до $78 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что, очевидно, связано с повышением дефектности материала. Величина удельной поверхности образца $\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ составляет $65 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что, вероятно, обусловлено формированием более совершенной структуры, о чем также свидетельствует наличие четких рефлексов на рентгенограмме (рис. 1). Образцы характеризуются мономодальным распределением пор по размерам (рис. 3, *б*). Преобладающий диаметр пор исследованных материалов составляет $3.633.73 \text{ нм}$. Наибольший объем пор ($0.120 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) наблюдается в случае медьсодержащей композиции.

Импрегнирование палладия не вызывает существенных изменений в пористой структуре образца, наблюдается незначительное уменьшение величин удельной поверхности и пористости, что связано с частичным заполнением пор (см. таблицу).

Для образцов $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ характерно проявление высокой каталитической активности (рис. 4). Так, температура 50%-ной конверсии составляет 519 и 508°C соответственно, 90%-ной — 635 и 620°C . В то время как для $\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ наблюдается более высокая тем-

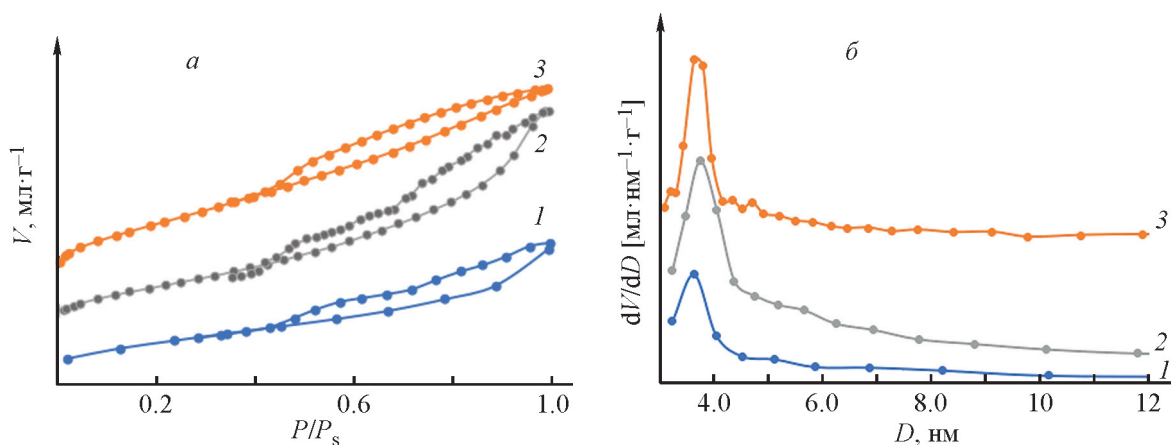


Рис. 3. Текстуальные характеристики синтезированных материалов.

1 — $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, 2 — $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, 3 — $\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$.
а — изотермы адсорбции–десорбции азота, *б* — распределение пор по размерам.

Текстурные характеристики и каталитические свойства в реакции окисления метана синтезированных образцов

Химический состав образца	Удельная поверхность $S_{уд}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Суммарный объем пор V_{Σ} , $\text{мл} \cdot \text{г}^{-1}$	Температура окисления CH_4 T , $^{\circ}\text{C}$	
			$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
$\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$	71	0.098	519	635
$\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$	78	0.120	508	620
$\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$	65	0.101	572	675
$\text{PdO}/\text{Mn}_{0.10}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$	69	0.083	290	391
$\text{PdO}/\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$	73	0.109	287	374
$\text{PdO}/\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$	63	0.099	338	405
$\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	181	0.489	452	503

пература конверсии: $T_{50\%}$ — 572°C и $T_{90\%}$ — 650°C . Наблюдаемый эффект можно объяснить протеканием реакции по окислительно-восстановительному механизму Марса–Ван-Кревелена. В данном случае активной формой кислорода, принимающей участие в реакции окисления, является решеточный кислород, после удаления которого образуется анионная вакансия, и происходит восстановление активных центров, т. е. ионов металлов, входящих в состав катализатора. На второй стадии происходит восполнение молекулярным кислородом газовой фазы и реокисление активных центров [11]. Очевидно, наличие дополнительного количества анионных вакансий, возникающих в результате гетеровалентного допирования диоксида церия ионами Mn, Cu и Bi, приводит к увеличению адсорбции молекулярного кислорода на поверхности катализатора, что спо-

собствует повышению активности. При этом при введении трехвалентных ионов в состав кристаллической решетки, в отличие от двухвалентных, образуется большее количество анионных вакансий [12]. Однако каталитические композиции $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ демонстрируют более высокую активность, что, очевидно, связано с наличием более легких редокс-переходов $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ по сравнению с таковым $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$.

Импрегнирование на поверхность синтезированных композиций палладия снизило температуру конверсии более чем на 200°C . Катализаторы $\text{PdO}/\text{Mn}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{PdO}/\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ имеют близкие значения температуры конверсии: $T_{50\%}$ — 287 и 290°C , $T_{90\%}$ — 374 и 391°C соответственно. Эти величины ниже аналогичных параметров для $\text{PdO}/\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$: $T_{50\%}$ составляет 300°C , $T_{90\%}$ — 440°C . Активность синтезированных композиций превышает таковую для $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50\%}$ — 452°C , $T_{90\%}$ — 503°C). По-видимому, причиной этого является протекание реакции полного окисления метана на палладий-цериевых катализаторах по механизму Марса–Ван-Кревелена [13]. В данном случае наличие высокоподвижного решеточного кислорода, образующегося в результате формирования твердых растворов, легкость редокс-переходов, анионные вакансии вносят существенный вклад в кинетику окисления метана. Также при использовании в качестве носителей церийсодержащих композиций в отличие от Al_2O_3 наблюдается образование структур типа твердых растворов $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ и улучшается диспергируемость нанесенного компонента по поверхности катализатора, что способствует повышению активности [10]. Полученный результат демонстрирует преимущество применения в качестве носителя сложноксидных композиций $\text{Mn}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$.

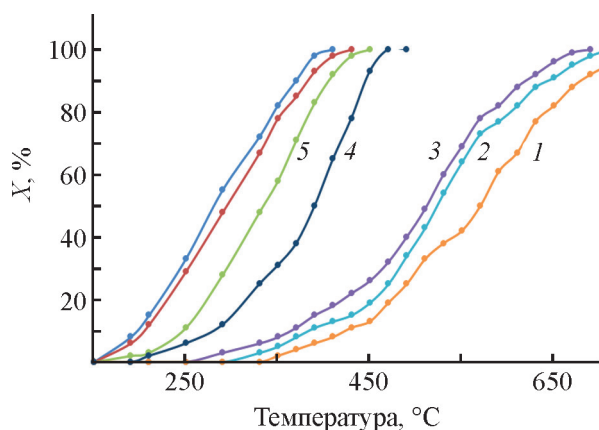


Рис. 4. Зависимость конверсии метана от температуры в присутствии катализаторов.

1 — $\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, 2 — $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, 3 — $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, 4 — $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 — $\text{PdO}/\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, 6 — $\text{PdO}/\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, 7 — $\text{PdO}/\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$.

Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности применения твердых растворов $M_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$, где M — Cu, Bi, на основе кристаллической решетки CeO_2 в реакции окисления метана в составе каталитической системы. Наиболее активной является трехкомпонентная композиция $Cu_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$, что, по-видимому, обусловлено низкоэнергетическими редокс-переходами Cu^+/Cu^{2+} и $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$. Синтезированные твердые растворы могут быть использованы в качестве носителя активного компонента — PdO. Каталитическая активность образцов 0.5% PdO/ $Mn_{0.20}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$ и 0.5% PdO/ $Cu_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$ превосходит активность образца сравнения 0.5% PdO/ $\gamma-Al_2O_3$, что демонстрирует целесообразность применения сложнооксидных композиций в качестве носителя активного компонента.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева за проведенные исследования элементного состава образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004 «Научные основы катализа системами на базе переходных металлов перспективных окислительно-восстановительных реакций селективного превращения углеводородов и кислородсодержащих органических субстратов»).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. Ю. Либерман, В. Н. Грунский — концепция работы, формулирование целей и задач исследования, анализ результатов эксперимента; Е. А. Симакина, А. Д. Стоянова — синтез образцов; Б. С. Клеусов — проведение рентгеновских исследований; Т. В. Конькова — определение текстурных характеристик; А. В. Денисенко — определение каталитической активности.

Информация об авторах

Либерман Елена Юрьевна, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3387-9248>
Клеусов Борис Сергеевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3924-2616>
Симакина Екатерина Александровна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1248-202X>
Конькова Татьяна Владимировна, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7151-6317>
Грунский Владимир Николаевич, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6283-5079>
Стоянова Алёна Дмитриевна, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6749-1770>
Денисенко Андрей Викторович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1162-7493>

Список литературы

- [1] Локтева Е. С. Методы реализации процессов «зеленой» химии. М.: Изд-во Триумф, 2021. С. 48.
- [2] Технологическое горение / Коллективная монография / Под ред. С. М. Алдошина и М. И. Алымова. М., 2018. С. 132.
- [3] Либерман Е. Ю., Клеусов Б. С., Наумкин А. В., Загайнов И. В., Симакина Е. А., Изотова А. О. Термическая стабильность и каталитическая активность MnO_x-CeO_2 и $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$ в реакции окисления монооксида углерода // Перспектив. материалы. 2020. № 9. С. 75–87.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-9-75-87>
[Liberman E. Y., Kleusov B. S., Naumkin A. V., Zagainov I. V., Simakina E. A., Izotova A. O. Thermal stability and catalytic activity of the MnO_x-CeO_2 and the $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$ highly dispersed materials in the carbon monoxide oxidation reaction // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2021. V. 12. N 2. P. 468–476.
<https://doi.org/10.1134/S2075113321020325>].
- [4] Afonassenko T. N., Yurpalova D. V., Vinokurov Z. S., Saraev A. A., Aidakov E. E., Konovalova V. P., Rogov V. A., Bulavchenko O. A. The Formation of Mn–Ce–Zr oxide catalysts for CO and propane oxidation: The Role of element content ratio // Catalysis. 2023. V. 13. N 1. ID 211.
<https://doi.org/10.3390/catal13010211>
- [5] Zou Z.-Q., Meng M., Zha Y.-Q. Surfactant-assisted synthesis, characterizations, and catalytic oxidation mechanisms of the mesoporous MnO_x-CeO_2 and Pd/ MnO_x-CeO_2 catalysts used for CO and C_3H_8 oxidation // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 468–477.
<https://doi.org/10.1021/jp908721a>
- [6] Zagainov I. Gd–Bi–Ce–O materials as catalysts in CO oxidation // Appl. Nanosci. 2017. N 7. P. 871–874.
<https://doi.org/10.1007/s13204-017-0625-4>

- [7] *Trovarelli A.* Catalysis by ceria and related materials. London: Word Sci. Publ. Co., 2007. P. 55.
- [8] *Иванов В. К., Щербаков А. Б., Баранчиков А. Е., Козик В. В.* Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2013. С. 23.
- [9] *Кузнецова Т. Г., Садыков В. А.* Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. № 6. С. 886–905. <https://www.elibrary.ru/jugbpd>
[*Kuznetsova T.G., Sadykov V.A.* Specific features of the defect structure of metastable nanodisperse ceria, zirconia, and related materials // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. N 6. P. 840–858. <https://doi.org/10.1134/S0023158408060098>].
- [10] *Boronin A. I., Slavinskaya E. M., Danilova I. G., Gulyaev R. V., Amosov Yu. I., Kuznetsov P. A., Polukhina I. A., Koscheev S. V., Zaikovskii V. I., Noskov A. S.* Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation // *Catal. Today.* 2009. V. 144. N 3–4. P. 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.035>
- [11] *Синев М. Ю.* Активация и пути превращения кислорода в высокотемпературных реакциях окисления легких алканов: кажущаяся простота кинетического описания // *Кинетика и катализ.* 2019. № 4. С. 450–462. <https://doi.org/10.1134/S045388111904021X>
[*Sinev M. Y.* Oxygen activation and pathways in high-temperature reactions of light alkane oxidation: A Seeming simplicity of kinetic description // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. N 4. P. 420–431. <https://doi.org/10.1134/S0023158419040177>].
- [12] *Иванова А. С.* Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO_2 // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50. № 6. С. 831–849. <https://www.elibrary.ru/kyglgr>
[*Ivanova A. S.* Physicochemical and catalytic properties of systems based on CeO_2 // *Kinet. Catal.* 2009. V. 50. N 6. P. 797–815. <https://doi.org/10.1134/S0023158409060020>].
- [13] *Chen S., Li S., You R., Guo Z., Wang F., Li G., Yuan W., Zhu B., Gao Y., Zhang Z., Yang H., Wang Y.* Elucidation of active sites for CH_4 catalytic oxidation over Pd/CeO_2 via tailoring metal–support interactions // *ACS Catal.* 2021. V. 11. N 9. P. 5666–5677. <https://doi/epdf/10.1021/acscatal.1c00839>
-