

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ НА СВОЙСТВА Mn–Zr–Ce-КАТАЛИЗАТОРОВ В ОКИСЛЕНИИ СО

© 2022 г. Т. Н. Афонасенко<sup>а</sup>, \*, Д. В. Глыздова<sup>а</sup>, В. П. Коновалова<sup>б</sup>, А. А. Сараев<sup>б</sup>,  
Е. Е. Айдаков<sup>б</sup>, О. А. Булавченко<sup>б</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

<sup>б</sup>ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: atnik@ihcp.ru

\*\*e-mail: obulavchenko@catalysis.ru

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

После доработки 23.03.2022 г.

Принята к публикации 24.03.2022 г.

Изучено влияние температуры прокаливания катализаторов  $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$  на их структурные свойства и активность в реакции окисления СО. Исследованы тройные оксидные системы с соотношением катионов  $Mn : Zr : Ce = 0.3 : 0.35 : 0.35$ , приготовленные методом соосаждения. Согласно данным РФА, ТПВ- $H_2$  и РФЭС повышение температуры прокаливания от 400 до 800°C вызывает структурную трансформацию твердого раствора  $Mn_yZr_xCe_{1-y}O_{2-\delta}$ . При 400–600°C происходит выход катионов марганца из его структуры в виде высокодисперсных частиц  $MnO_x$ , при 700–800°C – распад исходного твердого раствора  $Mn_yZr_xCe_{1-y}O_{2-\delta}$  с формированием двух смешанных оксидов на основе  $CeO_2$  и  $ZrO_2$ , а также окристаллизованной фазы  $Mn_3O_4$ . Наибольшая каталитическая активность в реакции окисления СО наблюдается при температурах прокаливания 500–600°C, что, вероятно, обусловлено присутствием марганца как в структуре твердого раствора, так и в виде высокодисперсных частиц  $MnO_x$  на его поверхности.

**Ключевые слова:** катализаторы Mn–Zr–Ce, термостабильность, окисление СО

**DOI:** 10.31857/S0453881122040013

### ВВЕДЕНИЕ

Среди катализаторов на основе переходных металлов оксиды марганца являются одними из наиболее эффективных в процессах полного окисления углеводородов и СО, а, значит, они перспективны для очистки промышленных выбросов и выхлопных газов автотранспорта. Активность марганцевых катализаторов в вышеуказанных реакциях напрямую коррелирует с их окислительно-восстановительными свойствами, позволяющими обратимо присоединять и отдавать кислород в ходе реакции [1]. Ионы марганца способны легко менять степень окисления, образуя оксиды в различном окисленном состоянии –  $MnO_2$ ,  $Mn_5O_8$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $MnO$ , в результате чего обеспечивается высокая подвижность кислорода.

Комбинирование марганца с оксидом церия дает возможность получать существенно более

каталитически активные системы по сравнению с массивными оксидами марганца [2, 3]. Благодаря легкому переходу между  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  и высокой подвижности ионов  $O^{2-}$  в решетке,  $CeO_2$  модифицирует окислительно-восстановительную активность марганца, стабилизируя его в более высоких степенях окисления при низких температурах и облегчая миграцию кислорода при повышении температуры [4]. Оксид церия за счет образования лабильных кислородных вакансий, которые облегчают активацию и перенос кислорода, обладает значительной емкостью для хранения кислорода и сам проявляет активность в окислительных реакциях, например, в окислении сажи [5]. Известно [4, 6], что включение циркония в решетку  $CeO_2$  не только улучшает термическую стабильность  $CeO_2$ , но из-за создания дефектной структуры способствует еще большему возрастанию подвижности кислорода и увеличению его общего количества, которое может быть обратимо обменено между твердым веществом и окружающей атмосферой. Terribile с соавт. [4] установили, что самая высокая степень восстановления и самые низкие температуры восстановления до-

**Сокращения и обозначения:** РФА – рентгенофазовый анализ; ТПВ- $H_2$  – температурно-программированное восстановление водородом; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ОКР – область когерентного рассеяния.

стигаются при эквимолярном отношении церия и циркония ( $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ).

Свойства катализаторов Mn–Zr–Ce широко изучены в реакциях полного окисления O-, Cl-содержащих летучих органических веществ и CO [7–10], окисления сажи [11, 12], селективного удаления  $\text{NO}_x$  аммиаком [13–15]. Марганец в катализаторах Mn–Zr–Ce в зависимости от способа приготовления может располагаться как на поверхности твердого раствора  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$  [15], так и входить в его структуру [7]. В первом случае каталитическая активность Mn–Zr–Ce определяется присутствием высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$  и их сильным взаимодействием с поверхностью носителя, благодаря чему обеспечивается легкость их восстановления [16]. Во втором случае каталитическая активность обусловлена подвижностью решеточного кислорода, которая еще больше возрастает при внедрении ионов Mn в решетку  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$  с образованием твердого раствора Mn–Zr–Ce [17]. Большинство работ по исследованию таких систем посвящены определению влияния соотношения компонентов [7, 15], содержания марганца [9, 16] на их структурные и каталитические свойства, либо сопоставлению свойств Mn–Zr–Ce со свойствами оксидов Mn–Ce и Mn–Zr [8, 18, 19]. При этом сведения об изучении поведения катализаторов Mn–Zr–Ce при изменении температуры прокаливания весьма ограничены [14, 20], хотя представляют большой интерес. Ранее нами было показано [21], что при варьировании температуры прокаливания  $\text{MnO}_x$ – $\text{ZrO}_2$  наибольшая каталитическая активность в реакции окисления CO достигается в результате обработки при 650–700°C, что соответствует пределу существования твердого раствора на основе кубической фазы  $\text{ZrO}_2$ . При этом максимальная каталитическая активность, наблюдаемая для  $\text{Mn}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2$ – $\text{Mn}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ , обусловлена, помимо дисперсности частиц самого твердого раствора, присутствием на его поверхности высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$ , не вошедших в его состав.

Целью настоящей работы являлось изучение структурных превращений, происходящих в системе  $\text{MnO}_x$ – $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$  при повышении температуры прокаливания, и влияния данных факторов на каталитическую активность образцов в реакции окисления CO.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализаторов*

Образцы катализаторов готовили методом осаждения. К совместному раствору солей  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  при его постоянном перемешивании постепенно добавляли раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до достижения pH 10. Осаждение

осуществляли при 80°C. После завершения осаждения перемешивание полученной суспензии продолжали в течение 1 ч, затем прикапывали к ней  $\text{H}_2\text{O}_2$  в количестве, соответствующем мольному отношению  $\text{H}_2\text{O}_2 : (\text{Mn} + \text{Zr} + \text{Ce}) = 1$ , что обеспечивало полноту осаждения [20]. После этого суспензию выдерживали без перемешивания в течение 2 ч. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре до pH 6–7. Образцы высушивали при 120°C в течение 2 ч, затем прокаливали в муфельной печи при 400–800°C в течение 4 ч. Мольное отношение Mn : Zr : Ce в приготовленных образцах составляло 0.3 : 0.35 : 0.35. Образцы фракционировали, для каталитических испытаний использовали фракцию 0.4–0.8 мм.

Образцы были обозначены как Mn–Zr–Ce–*T*, где *T* – температура прокаливания.

### *Физико-химические методы исследования катализаторов*

**Удельную площадь поверхности катализаторов ( $S_{уд}$ )** определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью изотерм адсорбции азота, измеренных при температуре жидкого азота. Исследования проводили с применением автоматизированной системы ASAP 2400 (“Micromeritics Instrument Corp.”, США).

**Рентгенофазовый анализ (РФА).** Дифрактограммы катализаторов Mn–Ce–Zr с соотношением Mn : Ce : Zr = 30 : 35 : 35 были получены на дифрактометре D8 Advance (“Bruker”, Германия) в диапазоне углов 15°–90° по 2θ с шагом 0.05° и временем накопления 4 с на длине волны  $\text{CuK}\alpha$  1.5418 Å.

**Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ )** выполняли в кварцевом реакторе с использованием проточной установки с детектором по теплопроводности. Смесь газов (10 об. %  $\text{H}_2$  в Ar) подавали со скоростью 40 мл/мин. Скорость нагрева от комнатной температуры до 900°C составляла 10°C/мин.

**Рентгенфотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)** было проведена на фотоэлектронном спектрометре Surface Nano Analysis GmbH (“SPECS”, Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9, рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50M с двойным Al/Ag-анодом. Для записи спектров использовали немонахроматизированное излучение  $\text{AlK}\alpha$  ( $h\nu = 1486.61$  эВ). Калибровку шкалы энергий связи ( $E_{св}$ ) осуществляли методом внутреннего стандарта по пику  $\text{Ce}3d_{3/2-u}$  церия, входящего в состав носителя ( $E_{св} = 916.7$  эВ). Относительные концентрации элементов в зоне анализа определены на основа-

нии интегральных интенсивностей РФЭС-линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов [22]. Для детального анализа выполняли разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли [23] экспериментальную кривую раскладывали на ряд пиков, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Обработку данных производили с помощью пакета программ CasaXPS [24]. Форма пиков аппроксимирована симметричной функцией, полученной суммированием функций Гаусса и Лоренца.

### Каталитические испытания

Образцы испытывали в реакции окисления СО на установке проточного типа в стеклянном реакторе ( $170 \times \varnothing 10$  мм). Исходная газовая смесь имела состав: 1% СО, 99% воздух, ее общий расход составлял 487 мл/мин. Анализ реакционной смеси до и после реактора осуществлялся на хроматографе ЛХМ-8МД (Россия) с разделением смеси на насадочной колонке, заполненной цеолитом СаА (3 м). С помощью детектора по теплопроводности определяли непрореагировавшее количество СО. Навеску катализатора 0.500 г смешивали с кварцем до объема 3 мл. Температуру в слое катализатора контролировали и регулировали с использованием хромель-алюмелевой термомпары, соединенной с терморегулятором “Варта” (Россия). Степень превращения СО ( $X_{\text{CO}}$ ) рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{CO}} = \frac{(P_{\text{CO}}/P_{\text{N}_2})_{\text{ИРС}} - (P_{\text{CO}}/P_{\text{N}_2})_{\text{СПР}}}{(P_{\text{CO}}/P_{\text{N}_2})_{\text{ИРС}}},$$

где  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{N}_2}$  – площади пиков СО и азота до (ИРС) и после (СПР) реакции (площадь  $P_{\text{N}_2}$  была использована в качестве внутреннего стандарта).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Структурные и микроструктурные свойства

На рис. 1 приведены дифракционные картины исследуемых катализаторов. Видно, что для катализаторов, прокаленных при 400–700°C рентгенограмма похожи, наблюдаются широкие пики с максимумами при  $2\theta = 28.9^\circ, 33.5^\circ, 48.2^\circ, 57.2^\circ, 60.0^\circ, 70.5^\circ, 78.0^\circ, 80.4^\circ, 89.3^\circ$ , соответствующие рефлексам 111, 002, 022, 113, 222, 004, 133, 024, 224 оксида СеО<sub>2</sub> со структурой флюорита (PDF № 431002). Можно заметить, что при  $2\theta = 36.3^\circ$  присутствует слабый пик, положение которого характерно для наиболее интенсивного рефлекса Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (PDF № 240734). При повышении температуры прокаливания интенсивность рефлекса оксида марганца увеличивается. В случае Mn–

Zr–Ce-800 происходят довольно значительные изменения в дифракционных картинах – проявляются рефлексы Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и отмечается расщепление рефлексов флюорита.

Структурные характеристики катализаторов, рассчитанные методом Ритвелда, приведены в табл. 1. Как видно, значение параметра решетки СеО<sub>2</sub> варьируется в диапазоне 5.182(1)–5.371(1) Å, что меньше, чем для “чистого” СеО<sub>2</sub>, для которого характерна величина 5.411 Å (PDF № 431002). Изменение параметра решетки свидетельствует о формировании твердого раствора типа Mn<sub>y</sub>Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-y-x</sub>O<sub>2-δ</sub>. Так как ионные радиусы катионов циркония и марганца меньше, у церия (Mn<sup>2+</sup> – 0.097 нм, Mn<sup>3+</sup> – 0.065 нм, Mn<sup>4+</sup> – 0.053 нм, Zr<sup>4+</sup> – 0.084 нм, Се<sup>4+</sup> – 0.097 нм), то внедрение этих элементов ведет к наблюдаемому сокращению параметров решетки.

При повышении температуры прокаливания ( $T_{\text{прокал}}$ ) от 400 до 600°C происходит уменьшение параметра решетки от 5.337(1) до 5.316(1) Å, сопровождаемое увеличением содержания оксида марганца, а при 700°C появляется дополнительная фаза. Вероятно, происходит развал твердого раствора, при котором катионы Mn выходят из состава исходного оксида и появляется “новый” твердый раствор типа Mn<sub>y2</sub>Zr<sub>x2</sub>Ce<sub>1-y2-x2</sub>O<sub>2-δ2</sub>. Для катализаторов, полученных в результате прокаливания при 700–800°C, параметры решетки равны 5.345(1)–5.371(1) и 5.182(3)–5.214(1) Å, данные величины стремятся к значениям для “чистых” оксидов. Можно предположить, что формируется два смешанных оксида, первый на основе оксида церия, второй – на основе оксида циркония. Кроме того, нельзя исключать некой неоднородности по составу для катализаторов, синтезированных при меньших температурах. С ростом  $T_{\text{прокал}}$  наблюдается закономерное увеличение средних размеров области когерентного рассеяния (ОКР) от 130 до 340 Å для Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и от 50 до 130 Å для смешанного оксида.

При повышении температуры прокаливания удельная поверхность образцов Mn–Zr–Ce закономерно уменьшается, коррелируя с фазовыми трансформациями (табл. 1). При 400°C ее значение составляет 146 м<sup>2</sup>/г. В температурной области преимущественного существования твердого раствора она практически линейно снижается по мере увеличения  $T_{\text{прокал}}$  и при 700°C составляет 63 м<sup>2</sup>/г, а при 800°C падает до 12 м<sup>2</sup>/г.

### ТПВ-Н<sub>2</sub>

Метод ТПВ-Н<sub>2</sub> был использован для оценки изменения окислительно-восстановительных свойств Mn–Zr–Ce при повышении температуры прокаливания. Как видно из рис. 2, для всех образцов на

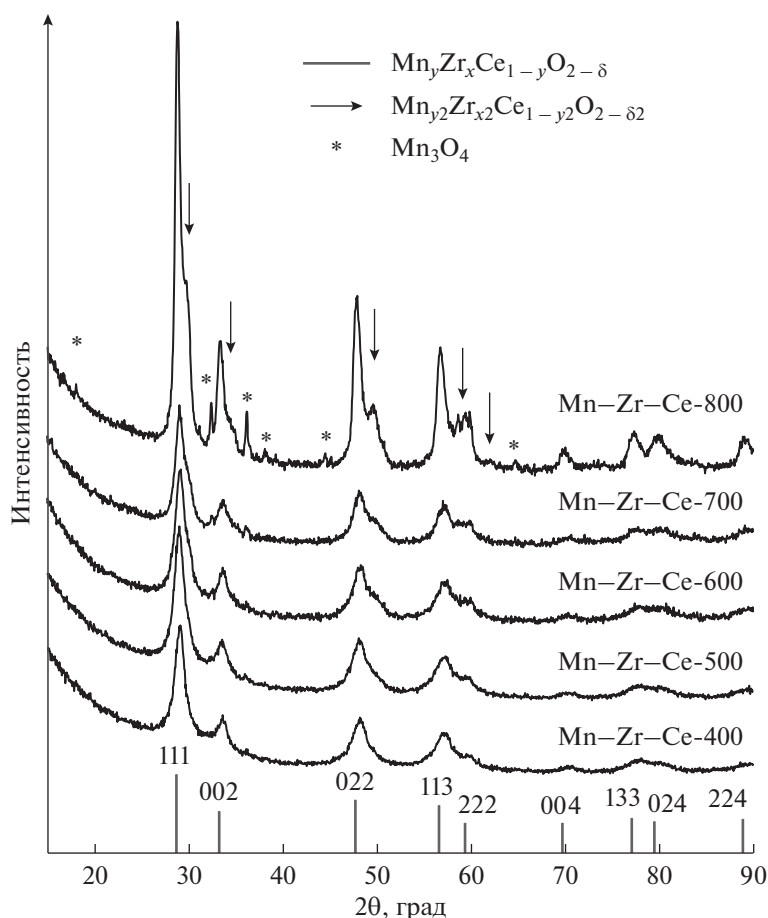


Рис. 1. Дифрактограммы образцов Mn–Zr–Ce, прокаленных при различных температурах.

кривых ТПВ-Н<sub>2</sub> в области температур восстановления 650–900°C присутствует широкое гало. Оно характерно для образцов на основе CeO<sub>2</sub> и обусловлено частичным восстановлением церия от 4+ до 3+ [18, 25, 26]. Согласно [27, 28] восстановление CeO<sub>2</sub> представляет собой двухэтапный процесс удаления кислорода – сначала с поверхности, а затем из объема частицы CeO<sub>2</sub>, и характеризуется двумя пиками при ~460 и 700°C.

Для катализаторов, прокаленных при 400–700°C, профили ТПВ-Н<sub>2</sub> имеют схожий вид. Они представляют собой два частично неразделенных пика в диапазоне 100–500°C. Для Mn–Zr–Ce-400 максимумы пиков наблюдаются при 257 и 366°C. С ростом  $T_{\text{прокал}}$  до 600°C их положение существенно не меняется, однако в области низких температур появляется дополнительная интенсивность, вследствие чего первый пик уширяется. Для Mn–Zr–Ce-700 низкотемпературный пик становится размытым со слабо выраженным максимумом при 267°C, а второй пик смещается до 375°C. Наличие вышеуказанных пиков обусловлено последовательными фазовыми превращениями оксидов марганца, сопровождающимися по-

терей кислорода в ходе восстановления. Первый пик соответствует переходу MnO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а второй – дальнейшему восстановлению Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до MnO [14, 17]. Но, поскольку, согласно результатам РФА, часть марганца присутствует в составе твердого раствора Mn<sub>y</sub>Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-y</sub>O<sub>2-δ</sub>, эти пики также могут быть связаны с последовательным изменением степени окисления катионов марганца в структуре Mn<sub>y</sub>Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-y</sub>O<sub>2-δ</sub>. Ранее нами [29] при изучении фазовой трансформации твердого раствора MnO<sub>x</sub>–ZrO<sub>2</sub>, происходящей при его восстановлении, было установлено, что первый пик соответствует восстановлению катионов марганца, находящихся в составе твердого раствора: Mn<sup>4+/3+</sup> → Mn<sup>3+/2+</sup>, а второй – дальнейшему восстановлению марганца до Mn<sup>2+</sup>: Mn<sup>2+/3+</sup> → Mn<sup>2+</sup>, которое сопровождается выходом катионов марганца из объема твердого раствора и их сегрегацией на поверхности.

Для образца Mn–Zr–Ce-800 профиль ТПВ-Н<sub>2</sub> принципиально отличается от таковых для катализаторов, прокаленных при меньших температурах. Кривая ТПВ-Н<sub>2</sub> содержит интенсивный

**Таблица 1.** Структурные и микроструктурные характеристики катализаторов

Образец	Фазовый состав	Параметры решетки, Å	ОКР, Å	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
Mn–Zr–Ce-400	Mn <sub>y</sub> Zr <sub>x</sub> Ce <sub>1-y</sub> O <sub>2-δ</sub> следы Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.337(1)	50	146
		–	130	
Mn–Zr–Ce-500	Mn <sub>y</sub> Zr <sub>x</sub> Ce <sub>1-y</sub> O <sub>2-δ</sub> следы Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.335(1)	50	110
		–	130	
Mn–Zr–Ce-600	Mn <sub>y</sub> Zr <sub>x</sub> Ce <sub>1-y</sub> O <sub>2-δ</sub> следы Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.316(1)	50	88
		–	140	
Mn–Zr–Ce-700	Mn <sub>y</sub> Zr <sub>x</sub> Ce <sub>1-y</sub> O <sub>2-δ</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Mn <sub>y2</sub> Zr <sub>x2</sub> Ce <sub>1-y2</sub> O <sub>2-δ2</sub>	5.345(1)	60	63
		–	270	
		5.182(3)	60	
Mn–Zr–Ce-800	Mn <sub>y</sub> Zr <sub>x</sub> Ce <sub>1-y</sub> O <sub>2-δ</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Mn <sub>y2</sub> Zr <sub>x2</sub> Ce <sub>1-y2</sub> O <sub>2-δ2</sub>	5.371(1)	130	12
		–	340	
		5.214(1)	80	

Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

пик с максимумом при 485°C, который можно отнести к восстановлению окристаллизованных частиц Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (табл. 1). Кроме того, в области ~260°C наблюдается слабое поглощение H<sub>2</sub>, которое можно объяснить присутствием незначительного количества ионов марганца Mn<sup>4+/3+</sup> в структуре твердых растворов, образовавшихся после распада исходного Mn<sub>y</sub>Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-y</sub>O<sub>2-δ</sub> [21].

Общее поглощение водорода с ростом температуры прокаливания закономерно уменьшается. При 400–600°C оно незначительно изменяется от 2.24 до 2.17 ммоль/г, при 700°C составляет 2.09 ммоль/г, а при 800°C резко снижается до 1.87 ммоль/г.

Сопоставление данных РФА и ТПВ-H<sub>2</sub> позволяет предположить, что возможной причиной появления низкотемпературного поглощения водорода при 150–300°C и “размытия” первого пика восстановления при повышении температуры прокаливания Mn–Zr–Ce от 400 до 600°C является присутствие высокодисперсных частиц MnO<sub>x</sub>, которые могли образоваться на поверхности твердого раствора Mn<sub>y</sub>Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-y</sub>O<sub>2-δ</sub> в ходе его постепенного распада. Gutiérrez-Ortiz с соавт. [30] наблюдали подобные широкие пики на профилях ТПВ-H<sub>2</sub> Mn–ZrO<sub>2</sub> в диапазоне температур 100–220°C и относили их к нестехиометрическим дисперсным фазам MnO<sub>x</sub> на поверхности ZrO<sub>2</sub>. Разложение профилей ТПВ-H<sub>2</sub> аналитическими функциями показало, что для образца, прокаленного при 400°C, доля низкотемпературной компоненты ( $T_{восст} \sim 200^\circ\text{C}$ ) составляет ~3% от общего поглощения водорода. С ростом температуры прокаливания до 500–600°C она увеличивается

до ~12%, а при дальнейшем повышении  $T_{прокал}$  уменьшается. Таким образом, наибольшее значение доли низкотемпературной компоненты в профиле ТПВ-H<sub>2</sub> наблюдается для образцов Mn–Zr–Ce-500 и Mn–Zr–Ce-600, что соответствует состояниям твердых растворов перед “распадом” и может указывать на формирование высокодисперсных рентгеноаморфных частиц MnO<sub>x</sub>. Из рис. 2 видно, что с ростом  $T_{прокал}$  катализаторов профиль ТПВ-H<sub>2</sub> усложняется, на кривых, характеризующих восстановление Mn–Zr–Ce-600 и Mn–Zr–Ce-700, появляется дополнительная компонента с максимумом при 430°C, возможно, связанная с наложением пика поверхностного восстановления CeO<sub>2</sub> с профилем восстановления марганца [31] или с формированием “второго” твердого раствора Mn<sub>y2</sub>Zr<sub>x2</sub>Ce<sub>1-y2</sub>O<sub>2-δ2</sub> и восстановлением катионов марганца из его структуры.

### РФЭС

Для оценки изменения электронных свойств и соотношения элементов на поверхности катализаторов Mn–Ce–Zr был использован метод РФЭС. Относительные концентрации (атомные соотношения) элементов в приповерхностном слое образцов, определенные на основании данных РФЭС, представлены в табл. 2. Спектры Zr3d, Ce3d, O1s и Mn2p приведены на рис. 3.

Спектры Zr3d описываются одним дублетом Zr3d<sub>5/2</sub>–Zr3d<sub>3/2</sub> с энергий связи Zr3d<sub>5/2</sub> равной 181.9 эВ, что характерно для циркония в состоянии Zr<sup>4+</sup> [16]. По мере повышения  $T_{прокал}$  до 700°C относительное содержание циркония [Zr]/[Mn +

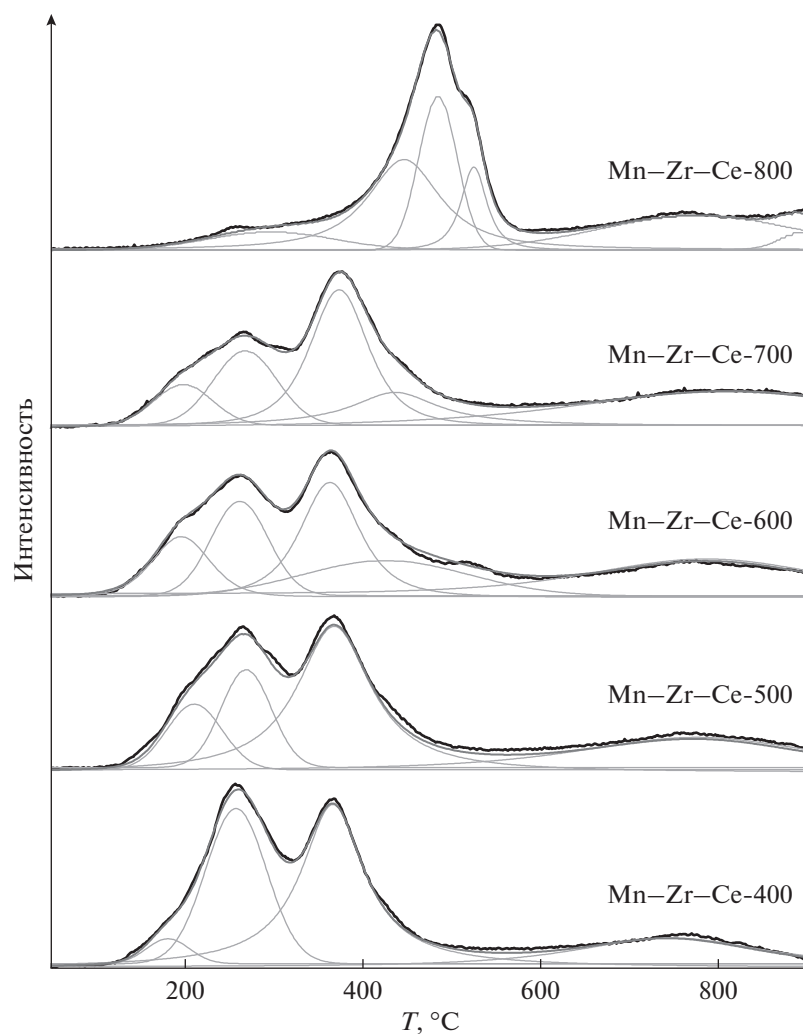


Рис. 2. Кривые ТПВ- $H_2$  образцов Mn–Zr–Ce, прокаленных при различных температурах.

+ Ce + Zr] на поверхности уменьшается от 0.25 до 0.21, а при 800°C составляет 0.27. Спектры  $Ce3d$  исследованных катализаторов в результате спин-орбитального взаимодействия имеют сложную форму. Результаты разложения их на индивидуальные составляющие позволили сделать вывод,

что церий находится преимущественно в виде  $Ce^{4+}$ , при этом доля ионов  $Ce^{3+}$  с повышением температуры прокаливания от 400 до 700°C снижается с 16 до 9%, а при 800°C возрастает до 14% (табл. 2). В спектре  $O1s$  наблюдается несколько пиков с энергией связи в районе 529.2–529.4,

Таблица 2. Атомные отношения элементов в приповерхностном слое образцов

Образец	Mn $2p_{3/2}$				[O]/[Me]	[Zr]/[Me]	Ce $^{3+}$ , %	[O $_a$ ]/ [O $_a$ + O $_b$ ]
	[Mn]/[Me]	Mn $^{2+}$ , %	Mn $^{3+}$ , %	Mn $^{4+}$ , %				
Mn–Zr–Ce-400	0.274	11	39	50	2.37	0.25	16	0.76
Mn–Zr–Ce-500	0.291	11	41	48	2.27	0.22	11	0.80
Mn–Zr–Ce-600	0.317	12	41	47	2.45	0.22	9	0.80
Mn–Zr–Ce-700	0.369	10	44	46	2.21	0.21	9	0.81
Mn–Zr–Ce-800	0.318	21	41	38	2.43	0.27	14	0.77

Примечание. [Me] = [Mn + Ce + Zr]; O $_a$  – решеточный кислород; O $_b$  – адсорбированные кислородсодержащие группы.

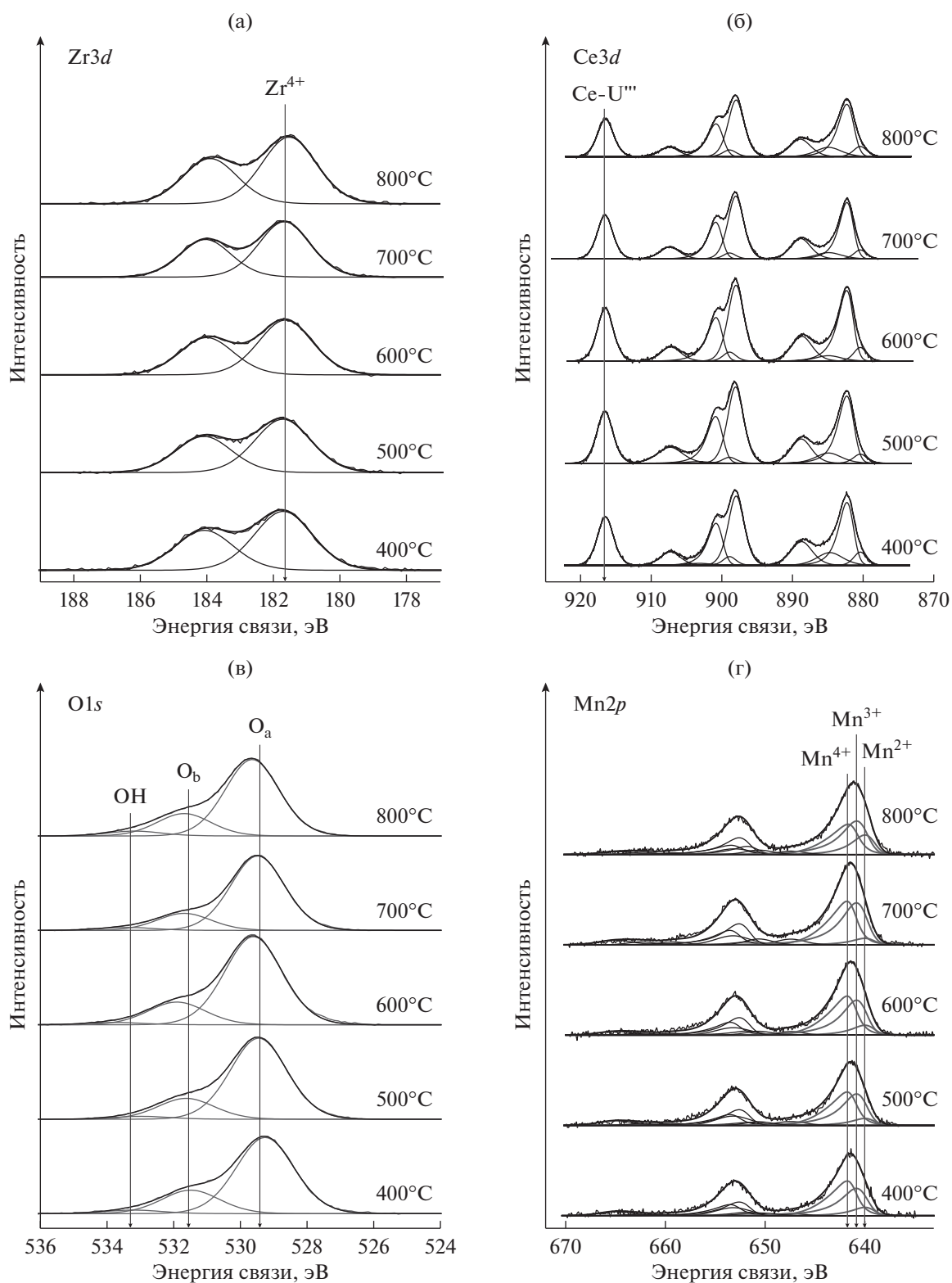


Рис. 3. Спектры РФЭС образцов Mn–Zr–Ce, прокаленных при различных температурах.

531.5 и 533.4 эВ, относящихся к решеточному кислороду (O<sub>a</sub>), адсорбированным кислородсодержащим группам (O<sub>b</sub>), а также адсорбирован-

ным OH-группам и воде соответственно [17]. Решеточный кислород является преобладающей формой кислорода во всех катализаторах, отно-

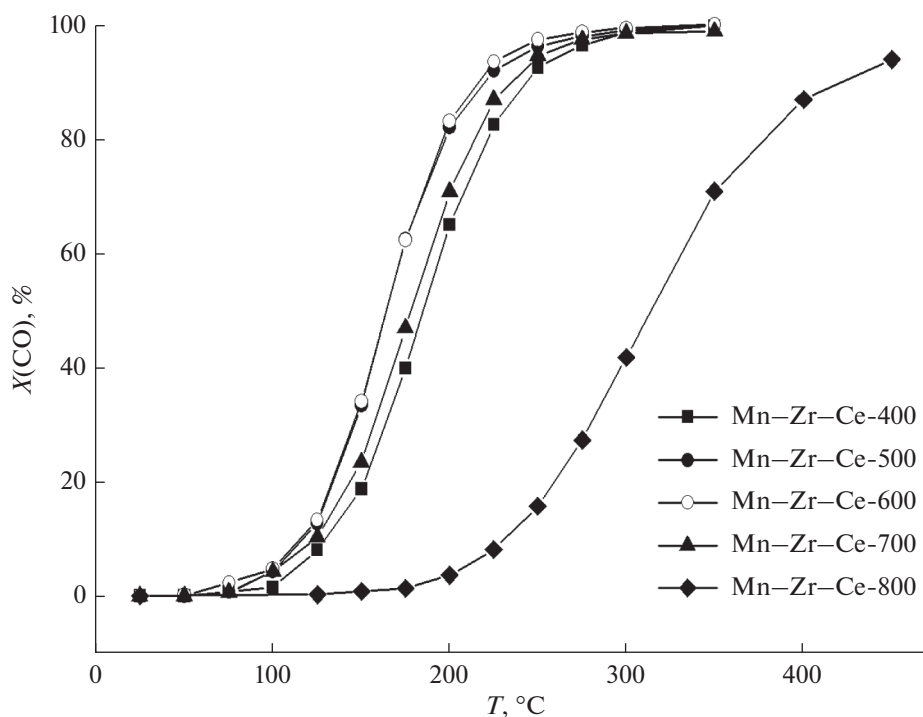


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии CO в реакции его окисления на катализаторах Mn–Zr–Ce–T.

шение  $[O_a]/[O_a + O_b]$  слабо зависит от температуры прокаливания и варьируется от 0.76 до 0.81.

Спектр  $Mn2p$  представляет собой дублет  $Mn2p_{3/2}$ – $Mn2p_{1/2}$ , интегральные интенсивности линий которого соотносятся как 2 : 1. Разложение спектра  $Mn2p$  исследованных образцов на индивидуальные составляющие показало (рис. 3), что марганец в приповерхностном слое находится в трех состояниях:  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  с энергией связи  $Mn2p_{3/2}$  равной 639.9, 640.7 и 641.4 эВ соответственно [15, 19]. Доля  $Mn^{2+}$  в образцах, прокаленных при 400–700°C, равна 10–12%, а в катализаторе, прокаленном при 800°C, она возрастает до 21%. Отношение  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  с повышением  $T_{\text{прокал}}$  постепенно сокращается от 1.3 до 0.9. Что касается общего содержания марганца в приповерхностном слое, то, как видно из данных табл. 2, с ростом температуры прокаливания до 700°C соотношение  $[Mn]/[Mn + Ce + Zr]$  увеличивается, а при 800°C – уменьшается. Обогащение поверхности катализатора марганцем диапазоне температур прокаливания 400–700°C находится в согласии с данными ТПВ- $H_2$  и, вероятно, обусловлено формированием высокодисперсных поверхностных частиц  $MnO_x$  в процессе распада твердого раствора  $Mn_yZr_xCe_{1-y}O_{2-\delta}$ . Снижение значения  $[Mn]/[Mn + Ce + Zr]$  при 800°C вызвано спеканием этих частиц с образованием, по данным РФА, кристаллической фазы  $Mn_3O_4$ .

#### Каталитические свойства

Результаты каталитических испытаний образцов Mn–Zr–Ce–T в реакции окисления CO при варьировании  $T_{\text{прокал}}$  представлены на рис. 4. С увеличением температуры прокаливания от 400 до 500°C кривая превращения CO сдвигается в более низкотемпературную область, температура достижения 50%-ной конверсии CO ( $T_{50\%}$ ) изменяется от 185 до 164°C, что указывает на возрастание активности катализатора. Повышение  $T_{\text{прокал}}$  до 600°C не вызывает значимых изменений каталитических свойств, для Mn–Zr–Ce-500 и Mn–Zr–Ce-600 кривые превращения CO очень близки, значения  $T_{50\%}$  совпадают. Дальнейшее повышение  $T_{\text{прокал}}$  приводит к снижению каталитической активности, для Mn–Zr–Ce-700 значение  $T_{50\%}$  составляет 178°C. В случае Mn–Zr–Ce-800 кривая превращения существенно смещается в сторону высоких температур, и  $T_{50\%}$  возрастает до 314°C. Таким образом, зависимость каталитической активности Mn–Zr–Ce в реакции окисления CO от температуры прокаливания образцов проходит через максимум, где наибольшая каталитическая активность достигается при  $T_{\text{прокал}} = 500\text{--}600^\circ\text{C}$ .

Сопоставление результатов каталитических испытаний с данными РФА, РФЭС и ТПВ- $H_2$  указывает на то, что рост каталитической активности при повышении температуры прокаливания Mn–Ce–Zr от 400 до 600°C, вероятно, обу-



словлено постепенным распадом твердого раствора  $Mn_yZr_xCe_{1-y}O_{2-\delta}$  с выделением на его поверхности высокодисперсных частиц  $MnO_x$ , подвижный кислород которых, как известно [16, 32], проявляет высокую активность в реакциях окисления. При увеличении  $T_{\text{прокал}}$  от 600 до 700°C образец лишь незначительно теряет активность в окислении CO, при этом Mn–Ce–Zr-700 более активен, чем Mn–Ce–Zr-400. Появление низкотемпературного поглощения водорода при 150–300°C по результатам ТПВ- $H_2$  (рис. 2), обогащение поверхности катионами марганца по данным РФЭС (Mn/Ce + Zr) и наблюдаемые тенденции в эволюции фазового состава (расслоение твердого раствора  $Mn_yZr_xCe_{1-y}O_{2-\delta}$ ) могут свидетельствовать об образовании высокодисперсных частиц  $MnO_x$ . Падение каталитической активности, наблюдаемое после прокаливания образца при 800°C, обусловлено присутствием марганца преимущественно в виде окристаллизованных объемных частиц  $Mn_3O_4$ .

Таким образом, изменения каталитической активности Mn–Zr–Ce, наблюдаемые при повышении температуры прокаливания, согласуются с фазовыми трансформациями твердого раствора  $Mn_yZr_xCe_{1-y}O_{2-\delta}$ . По всей видимости, каталитическая активность в Mn–Zr–Ce определяется присутствием марганца как в структуре твердого раствора, так и в виде высокодисперсных частиц  $MnO_x$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние температуры прокаливания катализатора катионного состава  $Mn_{0.3}Zr_{0.35}Ce_{0.35}$  на его структурные свойства и каталитическую активность в реакции окисления CO. Методами РФА и ТПВ- $H_2$  показано, что после прокаливания при 400°C образуется твердый раствор  $Mn_yZr_xCe_{1-y}O_{2-\delta}$ , а также присутствуют следовые количества  $Mn_3O_4$ . При повышении температуры прокаливания от 400 до 600°C вероятен постепенный распад твердого раствора  $Mn_yZr_xCe_{1-y}O_{2-\delta}$  с выходом катионов марганца из его структуры в виде высокодисперсных частиц  $MnO_x$ , что обуславливает наблюдаемое увеличение каталитической активности. При 700–800°C твердый раствор  $Mn_yZr_xCe_{1-y}O_{2-\delta}$  распадается с образованием двух смешанных оксидов на основе  $CeO_2$  и на основе  $ZrO_2$ , а также окристаллизованной фазы  $Mn_3O_4$ , что вызывает снижение каталитической активности. Таким образом, наибольшей каталитической активностью в реакции окисления CO обладают образцы, прокаленные при 500–600°C, что, вероятно, связано с присутствием марганца как в структуре твердого раствора, так и в виде высокодисперсных частиц  $MnO_x$  на его поверхности.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10218.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к.х.н. В.А. Рогова за проведение ТПВ-экспериментов. Рентгеноструктурные и РФЭС исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Frey K., Iablokov V., Sáfrán G., Osán J., Sajó I., Szukiewicz R., Chenakin S., Kruse N. // J. Catal. 2012. V. 287. P. 30.
2. Tang X., Li Y., Huang X., Xu Y., Zhu H., Wang J., Shen W. // Appl. Catal. B: Env. 2006. V. 62. P. 265.
3. Mousavi S.M., Niaei A., Gómez M.J.I., Salari D., Panahi P.N., Abaladejo-Fuentes V. // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 143. P. 921.
4. Terribile D., Trovarelli A., Leitenburg C., Primavera A., Dolcetti G. // Catal. Today. 1999. V. 47. № 1–4. P. 133.
5. Machida M., Murata Y., Kishikawa K., Zhang D., Ikeue K. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 13. P. 4489.
6. Nelson A.E., Schulz K.H. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 210. P. 206.
7. Azalim S., Franco M., Brahmi R., Giraudon J.-M., Lamonnier J.-F. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 188. P. 422.
8. Gallegos M.V., Garbarino G., Colman Lerner J.E., Finocchio E., Busca G., Sambeth J.E., Peluso M.A. // Lat. Am. Appl. Res. 2021. V. 51. № 2. P. 81.
9. Zhu L., Li X., Liu Z., Yao L., Yu P., Wei P., Xu Y., Jiang X. // Nanomater. 2019. V. 9. P. 675.
10. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Bataeva S.V., Maslakov K.I., Fionov A.V., Shumyantsev A.V., Isaikina O.Ya., Kamaev A.O., Golubina E.V. // Pure Appl. Chem. 2021. V. 93. № 4. P. 447.
11. Alinezhadchamazketi A., Khodadadi A.A., Mortazavi Y., Nemati A. // J. Env. Sci. 2013. V. 25. № 12. P. 2498.
12. Sánchez Escribano V., Fernández López E., Gallardo-Amores J.M., del Hoyo Martínez C., Pistarino C., Panizza M., Resini C., Buscaci G. // Combust. Flame. 2008. V. 153. P. 97.
13. Cao F., Xiang J., Wang P., Sun L., Hu S., Lei S. // Chem. Eng. J. 2014. V. 243. P. 347.
14. Sun W., Li X., Mu J., Fan S., Yin Z., Wang X., Qin M., Tade M., Liu S. // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 531. P. 91.
15. Shen B., Wang Y., Wang F., Liu T. // Chem. Eng. J. 2014. V. 236. P. 171.
16. Hou Z., Feng J., Lin T., Zhang H., Zhou X., Chen Y. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 434. P. 82.

17. Long G., Chen M., Li Y., Ding J., Sun R., Zhou Y., Huang X., Han G., Zhao W. // Chem. Eng. J. 2019. V. 360. P. 964.
18. Shen B., Zhang X., Yao Y., Liu T. // J. Env. Sci. 2013. V. 25. № 4. P. 791.
19. Rao T., Shen M., Jia L., Hao J., Wang J. // Catal. Commun. 2007. V. 8. P. 1743.
20. Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Наумкин А.В., Загайнов И.В., Конькова Т.В., Симакина Е.А., Изотова А.О. // Перспективные материалы. 2020. № 9. С. 75.
21. Афонасенко Т.Н., Булавченко О.А., Гуляева Т.И., Цыбуля С.В., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. №1. С. 127.
22. Scofield J.H. // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1976. V. 8. № 2. P. 129.
23. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709.
24. Fairley N. // www.casaxps.com.
25. Moretti E., Storaro L., Talona A., Lenarda M., Riello P., Frattini R., del Valle Martínez de Yusoc M., Jiménez-López A., Rodríguez-Castellón E., Ternerod F., Cabal-lerod A., Holgado J.P. // Appl. Catal. B: Env. 2011. V. 102. P. 627.
26. Azalim S., Brahmi R., Agunaou M., Beaurain A., Giraudon J.-M., Lamonier J.-F. // Chem. Eng. J. 2013. V. 223. P. 536.
27. Tang L., Yamaguchi D., Burke N., Trimm D., Chiang K. // Catal. Commun. 2010. V. 11. P. 1215.
28. Jampaiah D., Venkataswamy P., Tur K.M., Ippolito S.J., Bhargava S.K., Reddy B.M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V. 641. № 6. P. 1141.
29. Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonassenko T.N., Tsyru'nikov P.G., Tsybulya S.V., Saraev A.A., Kaichev V.V. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 15499.
30. Gutiérrez-Ortiz J.I., De Rivas B., López-Fonseca R., Martín S., González-Velasco J.R. // Chemosphere. 2007. V. 68. P. 1004.
31. Zhong L., Fang Q., Li X., Li Q., Zhang C., Chen G. // Appl. Catal. A: Gen. 2019. V. 579. P. 151.
32. Kantzer E., Dobber D., Kiessling D., Wendt G. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2002. V. 143. P. 489.

## Effect of Calcination Temperature on the Properties of Mn–Zr–Ce Catalysts in CO Oxidation

T. N. Afonassenko<sup>1, \*</sup>, D. V. Glyzdova<sup>1</sup>, V. P. Konovalova<sup>2</sup>, A. A. Saraev<sup>2</sup>,  
E. E. Aydakov<sup>2</sup>, and O. A. Bulavchenko<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Center of New Chemical Technologies BIC, Boreskov Institute of Catalysis,  
Neftezhavodskaya st. 54, Omsk, 644040 Russia

<sup>2</sup>Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, 5 Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: atnik@ihcp.ru

\*\*e-mail: obulavchenko@catalysis.ru

The effect of calcination temperature of MnO<sub>x</sub>–ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> catalysts on their structural properties and activity in the CO oxidation reaction has been studied. Triple oxide systems with the cation ratio Mn : Zr : Ce = 0.3 : 0.35 : 0.35 prepared by co-precipitation have been investigated. According to the XRD, TPR-H<sub>2</sub> and XPS data, an increase in the calcination temperature from 400 to 800°C causes a structural transformation of the Mn<sub>y</sub>Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-y-x</sub>O<sub>2-δ</sub> solid solution. At 400–600°C, manganese cations leave structure of solid solution in the form of highly dispersed MnO<sub>x</sub> particles; at 700–800°C, the initial solid solution Mn<sub>y</sub>Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-y-x</sub>O<sub>2-δ</sub> decomposes with the formation of two mixed oxides based on CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, as well as a crystallized phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The highest catalytic activity in the CO oxidation reaction is exhibited by MnO<sub>x</sub>–ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> catalysts calcined at 500–600°C, which is probably due to the presence of manganese both in the structure of the solid solution and in the form of highly dispersed MnO<sub>x</sub> particles on its surface.

**Keywords:** Mn–Zr–Ce catalysts, thermal stability, CO oxidation