

УДК 544.478.1

OPERANDO ДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Mn–Ce КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО

© 2023 г. З. С. Винокуров^{a, b, *}, Т. Н. Афонсенко^c, Д. Д. Мищенко^{a, b},
А. А. Сараев^{a, b}, Е. Е. Айдаков^a, В. А. Рогов^a, О. А. Булавченко^a

^aИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^bЦентр коллективного пользования “СКИФ” Институт катализа им. Г.К. Борескова,
Кольцово, 630559 Россия

^cЦентр новых химических технологий Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Омск, 630090 Россия

*e-mail: vinokurovzs@catalysis.ru

Поступила в редакцию 15.10.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Методом соосаждения приготовлена серия MnO_x – CeO_2 катализаторов с мольным соотношением $Mn : Ce = 3 : 7$ при варьировании температуры прокаливания от 300 до 800°C. Катализаторы были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также была протестирована каталитическая активность в реакции окисления СО всех образцов. Показано, что во всех катализаторах образуется твердый раствор $(Mn,Ce)O_2$ со структурой флюорита. На основании проведенных исследований был выбран катализатор, полученный при температуре прокаливания 600°C, для дальнейших исследований эффекта влияния топохимического восстановления на каталитическую активность в реакции окисления СО методом рентгеновской дифракции в режиме *operando*. Эксперимент проходил последовательно в пошаговом режиме: ступенчатый нагрев/охлаждение в реакционной смеси 1% СО + 2% O₂ в режиме 150–175–200–175–150°C (этапы 1, 3 и 5); восстановление образца в смеси 10% СО + He при 400°C (этап 2); восстановление образца в смеси 10% H₂ + He при 400°C (этап 4). Было показано, что восстановительная обработка приводит к расслоению исходного твердого раствора $(Mn,Ce)O_2$ и появлению дисперсных оксидов марганца на поверхности, обогащение поверхности оксидом марганца приводит к увеличению активности в реакции окисления СО.

Ключевые слова: оксид церия, оксид марганца, $(Mn,Ce)O_2$, *operando* порошковая рентгеновская дифракция, окисление СО.

DOI: 10.31857/S1028096023060171, **EDN:** DMMCHA

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день актуальным направлением развития гетерогенного катализа является получение активных нанесенных катализаторов. Главным образом их получают нанесением активного компонента методом пропитки на оксидную или углеродную матрицу (носитель). Однако недавно был предложен способ получения таких систем через топохимическое восстановление (*redox exsolution*) [1]. В данном методе каталитически активный металлический элемент сначала растворяется в оксидной матрице, затем он выделяется из твердого раствора в виде каталитически активных наночастиц. Движущей силой данного процесса обычно является термическая обработка в восстановительной среде [2], однако для усиления эффекта можно использовать приложение

электрохимического потенциала [3]. Получение наночастиц при отжиге на воздухе также исследовали на примере электродного материала $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$, допированного никелем [4], но такая обработка требует высоких температур, что, в свою очередь, может негативно сказываться на размере частиц и плотности их распределения на поверхности носителя [5]. Образовавшиеся наночастицы более однородно распределены по поверхности носителя и имеют более узкое распределение по размерам, в сравнении с обычными методами синтеза нанесенных катализаторов, такими как осаждение из газовой фазы или пропитка. Следует отметить, что эти параметры можно контролировать в определенных пределах [6]. Как было показано в работе [7], наночастицы, полученные с помощью топохимического восста-

новления, обладают сильной связью с оксидной подложкой, что предотвращает дезактивацию активных центров, вызванную агломерацией частиц. Одним из интересных для катализа эффектов является устойчивость полученного таким образом катализатора к старению. Так, в работе [8] на примере палладиевого катализатора полного окисления выхлопных газов на основе перовскита $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ было показано, что циклирование катализатора в окислительно-восстановительных условиях приводит к дрейфу катионов палладия из решетки перовскита и обратно. За счет этого подавляется рост частиц палладия со временем и активность катализатора сохраняется на прежнем уровне.

На примере твердого раствора $(\text{Mn,Zr})\text{O}_2$ со структурой флюорита нами ранее было показано, что в условиях восстановительной среды CO и H_2 происходит выделение катионов марганца из исходного оксида в виде дисперсных частиц MnO_x [9, 10]. Кроме этого, введение дополнительной стадии окисления в процесс активации катализатора позволило увеличить каталитическую активность в окислении CO [11]. Предположительно, в твердом растворе на основе оксида церия должны происходить аналогичные явления. Настоящая работа посвящена *operando* исследованию процессов топохимического восстановления катализаторов окисления CO на основе твердых растворов $(\text{Mn,Ce})\text{O}_2$ со структурой флюорита с помощью рентгеновской дифракции. В работе рассмотрены процессы расслоения твердых растворов с формированием оксидов марганца на поверхности носителя, протекающие как при восстановительной обработке катализатора в H_2 или CO , так и в окислительных условиях, включая условия каталитического окисления CO в избытке кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Исходные марганец-цериевые катализаторы готовили посредством соосаждения из раствора солей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Синтез проводили аналогично описанному в статье [9]. Молярное соотношение $\text{Mn} : \text{Ce}$ для серии составляло 3 : 7. Полученные катализаторы обозначены как $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}_T$, где T – температура прокаливания.

Ex situ и *operando* рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы катализаторов были получены на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне 2θ от 23° до 83° с шагом 0.05° и временем экспозиции в одном положении 5 с. Для *operando* исследования использовали высокотемпературную ка-

меру-реактор ХРК-900 (Anton Paar, Австрия). Скорость нагрева была постоянной и составляла $12^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость подачи газовой смеси в камеру составляла 300 мл/мин для реакционной смеси $1\% \text{ CO} + 2\% \text{ O}_2 + \text{He}$ и 100 мл/мин для смесей $10\% \text{ CO} + \text{He}$ и $10\% \text{ H}_2 + \text{He}$. Для фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF [12]. Количественный фазовый анализ и уточнение параметров решетки были выполнены методом Ритвельда с использованием программы MAUD [13].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование химического состава поверхности образцов было проведено на фотоэлектронном спектрометре SPECS (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Германия). Калибровка шкалы энергий связи ($E_{\text{св}}$) произведена методом внутреннего стандарта по пику $\text{Ce}3d_{3/2}\text{-U}'''$ церия, входящего в состав носителя ($E_{\text{св}} = 916.7 \text{ эВ}$).

Измерение поверхности катализаторов

Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием изотерм адсорбции азота, измеренных при температурах жидкого азота на автоматическом сорбтометре ASAP 2400 (Micromeritics, США).

Каталитические испытания

Испытания в реакции окисления CO проводили на проточной установке в стеклянном реакторе (длиной 170 и диаметром 10 мм). Состав исходной газовой смеси: $1\% \text{ CO}$, $99\% \text{ воздух}$, скорость потока изменяли в интервале 253–487 мл/мин для варьирования времени контакта (τ). Степень превращения CO для каждого образца определяли при 3 временах контакта. Масса образца (фракция 0.4–0.8 мм) составляла 0.2–1.5 г. Температура реакции 150°C . Анализ реакционной смеси до и после реактора проводили на хроматографе “ЛХМ-8МД” (Россия) с насадочной колонкой, заполненной цеолитом Са-А (3 м), и детектором по теплопроводности. Активность катализатора A_{CO} ($\text{см}^3 \text{ г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) рассчитывали по формуле:

$$A_{\text{CO}} = v_{\text{CO}} \left[\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{N}_2}} \right)_A - \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{N}_2}} \right)_B \right] / \left[m_{\text{кат}} \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{N}_2}} \right)_A \right],$$

где P_{CO} , P_{N_2} – площади пиков CO и азота до (A) и после (B) реакции (площадь P_{N_2} была использована в качестве внутреннего стандарта); $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора; v_{CO} – объемная скорость потока CO .

Таблица 1. Структурные и поверхностные характеристики катализаторов серии $Mn_{0.3}Ce_{0.7}T$. $(Ce, Mn)O_2$ – твердый раствор на основе кубического CeO_2 (PDF #34-394, пр. гр. $Fm-3m$, $a = 5.41134 \text{ \AA}$). $[Mn]/[Mn + Ce]$ – атомные отношения элементов в приповерхностном слое образцов полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Образец	Фазовый состав, вес. %	Параметр решетки твердого раствора, \AA	Область когерентного рассеяния твердого раствора, нм	Удельная площадь поверхности катализатора, $\text{м}^2/\text{г}$	$[Mn]/[Mn + Ce]$
Mn _{0.3} Ce _{0.7} _300	(Ce,Mn)O ₂	5.360(1)	6	80.6	0.29
Mn _{0.3} Ce _{0.7} _400	(Ce,Mn)O ₂	5.3625(9)	7	72.5	0.29
Mn _{0.3} Ce _{0.7} _500	(Ce,Mn)O ₂	5.3667(8)	7	57.0	0.27
Mn _{0.3} Ce _{0.7} _600	(Ce,Mn)O ₂	5.3765(6)	7	40.8	0.28
Mn _{0.3} Ce _{0.7} _700	(Ce,Mn)O ₂ , 98.9 Mn ₃ O ₄ , 1.1	5.3962(3)	12	20.0	0.36
Mn _{0.3} Ce _{0.7} _800	(Ce,Mn)O ₂ , 90.6 Mn ₃ O ₄ , 2.1 Mn ₂ O ₃ , 7.3	5.4089(3)	29	9.2	0.37

Температурно-программируемое восстановление

Восстановление в водороде проводили с использованием проточной установки с детектором по теплопроводности. Образец загружали в кварцевый реактор и через него пропускали смесь для восстановления 10 об. % H_2 в Ag со скоростью 40 мл/мин. Скорость нагрева от комнатной температуры до 900°C составляла 10°C/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Информация о фазовом составе и структурных параметрах катализаторов серии $Mn_{0.3}Ce_{0.7}T$ при изменении температуры прокаливания от 300 до 800°C приведена в табл. 1. Согласно данным рентгеновской дифракции, катализаторы $Mn_{0.3}Ce_{0.7}T$, полученные при 300–600°C являлись однофазными и представляли собой твердый раствор $(Ce, Mn)O_2$ на основе фазы CeO_2 (PDF #34-394, пр. гр. $Fm-3m$, $a = 5.41134 \text{ \AA}$), о чем свидетельствуют заметно меньшие параметры решетки (для образца $Mn_{0.3}Ce_{0.7}$ _300 он составляет $a = 5.360(1) \text{ \AA}$) из-за разницы ионных радиусов катионов Ce и Mn. Судя по постепенному приближению параметра решетки к параметру чистой фазы CeO_2 , с возрастанием температуры отжига происходит диффузия катионов марганца из структуры твердого раствора на его поверхность. В итоге этот процесс приводит к образованию оксида марганца, который формируется в достаточном количестве для его регистрации методом рентгеновской дифракции при температуре 800°C (~7 вес. % Mn_2O_3 для образца $Mn_{0.3}Ce_{0.7}$ _800). Также увеличение температуры синтеза ведет к спеканию частиц, которое характеризуется

увеличением области когерентного рассеяния $(Ce, Mn)O_2$ от 6 до 29 нм и уменьшением удельной площади поверхности катализаторов от 80.6 до 9.2 $\text{м}^2/\text{г}$.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывают аналогичные зависимости, что и результаты рентгенофазового анализа (табл. 1). Для катализаторов, полученных при 300–600°C и представляющих собой однофазный твердый раствор $(Ce, Mn)O_2$, поверхностное соотношение $[Mn]/[Mn + Ce]$ близко к стехиометрическому значению 0.30. Увеличение температуры отжига приводит обогащению поверхности катионами марганца, соотношение $[Mn]/[Mn + Ce]$ увеличивается от 0.29 до 0.37, что связано с формированием фаз оксидов марганца.

Для оценки каталитической активности были проведены испытания образцов в реакции окисления CO при температуре 150°C (рис. 1). В диапазоне температур прокаливания 300–500°C обнаружено небольшое увеличение активности с 5.1×10^{-2} до $5.8 \times 10^{-2} \text{ см}^3(\text{CO}) \text{ г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а затем резкий спад до $0.3 \times 10^{-2} \text{ см}^3(\text{CO}) \text{ г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ с дальнейшим увеличением температуры прокаливания до 800°C. Если же рассмотреть удельную активность (нормированную на удельную площадь поверхности образца), то видно, что рост активности с температурой прокаливания от 300 до 500°C более резкий. Этот эффект показывает связь каталитической активности с процессом выхода марганца на поверхность твердого раствора в процессе отжига, что является важным для понимания процессов, происходящих на атомарном уровне. Наибольшая активность, нормированная на поверхность, характерна для катализа-

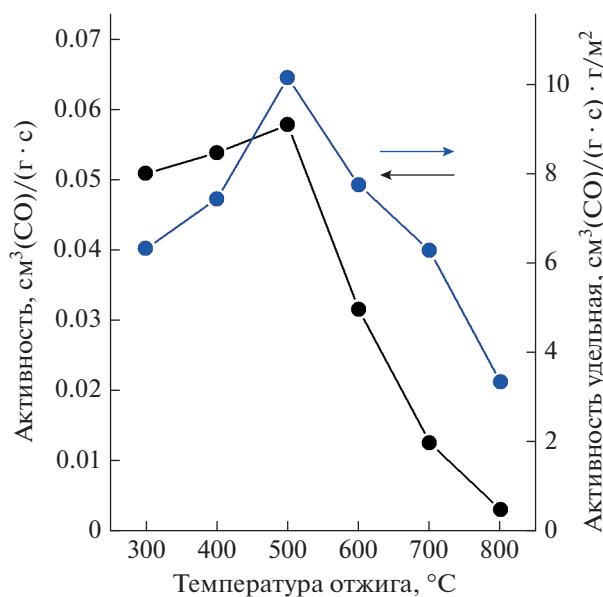


Рис. 1. Каталитическая активность и удельная (нормированная на удельную площадь поверхности образца), рассчитанная при 150°C для катализаторов серии $Mn_{0.3}Ce_{0.7-T}$ в зависимости от температуры получения катализаторов.

тора $Mn_{0.3}Ce_{0.7-500}$. Можно также отметить, что удельная активность для образцов $Mn_{0.3}Ce_{0.7-600}$ и $Mn_{0.3}Ce_{0.7-400}$ находится на одном уровне, несмотря на уменьшение удельной поверхности почти в два раза. Последнее может указывать на формирование новых активных центров, вероятно, связанных с MnO_x на поверхности твердого раствора, о чем также свидетельствует увеличение количества марганца по результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (табл. 1). Согласно литературным данным, внедрение атомов марганца в решетку CeO_2 приводит к образованию кислородных вакансий, которые в свою очередь образуют активный центр, способный захватить и активировать молекулярный кислород [14]. Таким образом, твердый раствор $(Ce, Mn)O_2$ имеет более высокую активность в реакции окисления CO в сравнении с CeO_2 . MnO_x , в свою очередь, обладает собственной активностью в окислительных реакциях [15]. И, по аналогии с нашей работой, посвященной $(Mn, Zr)O_2$ [11], мы решили проверить возможность увеличения количества таких активных центров за счет выхода катионов марганца из объема твердого раствора с помощью топохимического восстановления с привлечением *operando* метода рентгеновской дифракции.

Для решения этой задачи использовали катализатор $Mn_{0.3}Ce_{0.7-600}$. Данный выбор был обусловлен максимальной температурой отжига, при

которой образец является однофазным согласно данным рентгеновской дифракции.

Кривая температурно-программируемого восстановления $Mn_{0.3}Ce_{0.7-600}$ в водороде представлена на рис. 2. Присутствуют три хорошо различимых пика поглощения водорода при температурах 259, 354 и 809°C. Для CeO_2 характерны два пика поглощения [16–18]. Первый, расположенный в области 300–500°C, связан с восстановлением поверхностного кислорода и сильно зависит как от формы частиц (трубки, кубы, стержни [16]), так и количества и типа допанта в составе сложного оксида на основе оксида церия. Например, в работе [17] было показано, что допирование CeO_2 железом приводит к смещению первого пика в область меньших температур, тогда как в работе [18] наблюдали смещение пика в область больших температур для $Ti_xCe_{1-x}O_2$. Второй пик поглощения расположен в температурном диапазоне 650–900°C и связан с восстановлением кислорода в объеме флюорита. Он менее подвержен форм-фактору и влиянию допанта. Восстановление оксидов марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} происходит в диапазоне температур 200–600°C и зависит как от структуры оксида и размера его частиц [19], так и от силы связи с носителем. Например, в работе [20] для марганцевых катализаторов, нанесенных на TiO_2 , было показано, что повышение температуры отжига приводит к исчезновению низкотемпературного пика, соответствующего восстановлению MnO_2 до Mn_2O_3 из-за взаимодействия с носителем. В случае $Mn_{0.3}Ce_{0.7-600}$ первые два пика поглощения водорода, скорее всего, связаны с восстановлением катионов марганца либо в объеме твердого раствора, либо в виде сегрегированных оксидов $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ и $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ соответственно. Восстановление поверхностного кислорода твердого раствора также может давать небольшой вклад в области первых двух пиков поглощения (~2/3 от высокотемпературного пика поглощения [16]). Высокотемпературный пик относится к восстановлению решеточного кислорода в беспримесной фазе CeO_2 . На основании этих данных для дальнейшего исследования процессов повышения каталитической активности за счет топохимической активации была выбрана температура восстановления 400°C.

В рамках исследования влияния различных обработок на структурные характеристики и каталитические свойства марганец-цериевого катализатора $Mn_{0.3}Ce_{0.7-600}$ была проведена серия последовательных экспериментов. Шаги включали последовательно: исследование образца при ступенчатом нагреве/охлаждении в реакционной смеси 1% CO + 2% O_2 в режиме 150–175–200–175–150°C с выдержкой по 2 ч при каждой температуре одновременно с регистрацией продуктов реакции (этапы 1, 3 и 5); восстановление образца

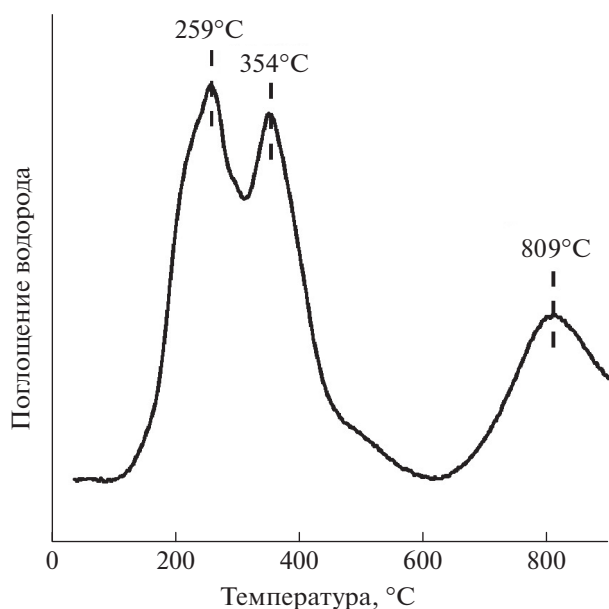


Рис. 2. Кривая температурно-программируемого восстановления в водороде для исходного катализатора $Mn_{0.3}Ce_{0.7}_{600}$.

в смеси 10% CO + He при 400°C в течение 2 ч (этап 2); восстановление образца в смеси 10% H_2 + He при 400°C в течение 2 ч (этап 4). Исследование образца без предварительных обработок в реакции окисления CO (этап 1) показало, что в процессе нагрева после выхода на температуру 175°C конверсия CO увеличивается в течение 2 ч от 12 до 24%, после выхода на температуру 200°C конверсия составляет 45% и стабилизируется на значе-

нии 53% через полчаса (рис. 3). При охлаждении после выхода на каждую температуру конверсия не менялась, однако ее значения при каждой температуре превышали аналогичные при исходном нагреве на ~5%. Расслоения твердого раствора после реакции не наблюдали (рис. 4 и табл. 2). Тем не менее, было обнаружено небольшое снижение параметра решетки от 5.3788(6) до 5.3762(6) Å, что может свидетельствовать об увеличении степени окисления марганца. Восстановление образца при 400°C в смеси 10% CO + He (этап 2) привело к выходу из состава твердого раствора марганца и образованию фазы MnO (PDF #65-638, пр. гр. $Fm-3m$, $a = 4.538$ Å). Одновременно с появлением фазы оксида марганца(II) наблюдали скачок параметра решетки фазы флюорита более чем на 0.2% и уменьшение значения микронапряжений в 1.5 раза. Повторное исследование системы в процессе окисления CO (этап 3) показало постепенное исчезновение рефлексов, соответствующих фазе MnO, с увеличением температуры. Наиболее вероятным представляется окисление MnO в условиях каталитической реакции (1% CO + 2% O_2) в другие фазы оксидов марганца в более дисперсном состоянии, например, Mn_2O_3 или Mn_3O_4 , поскольку отсутствие изменений параметра решетки фазы $(Mn, Ce)O_2$ не показывают обратного внедрения марганца. Активность образца после восстановления немного увеличилась. Наибольшая разница выявлена при температуре реакции 200°C, при которой конверсия изменилась с 53% (этап 1) до 58% (этап 3), что, скорее всего, связано с оксидами марганца на поверхности твердого раствора. Восстановление в смеси 10% H_2 + He показало схожие резуль-

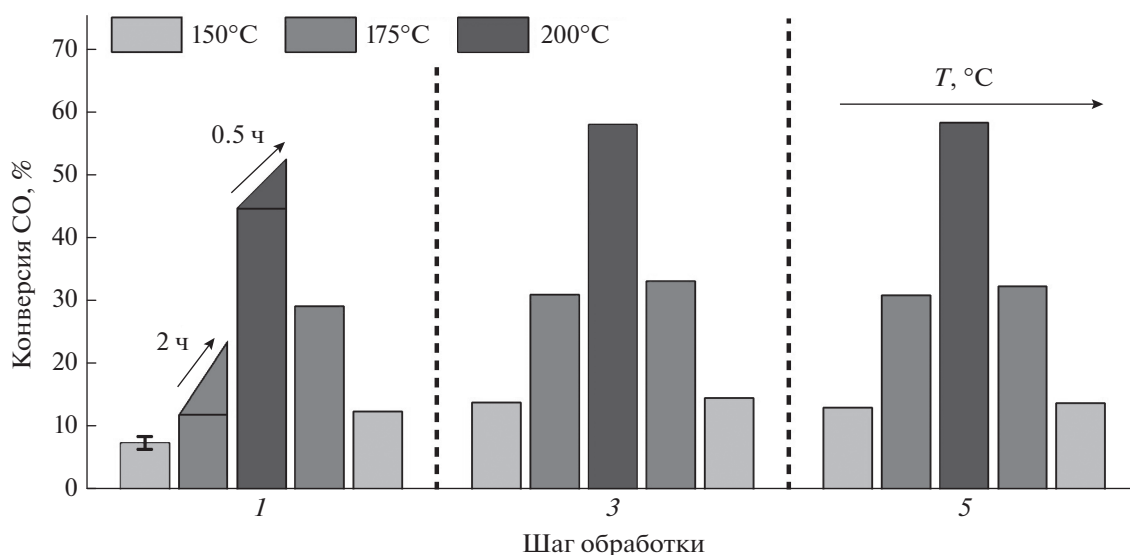


Рис. 3. Конверсия CO для образца $Mn_{0.3}Ce_{0.7}_{600}$ при температурах 150, 175 и 200°C для исходного образца (1), и после восстановительных обработок в CO (3) и H_2 (5).

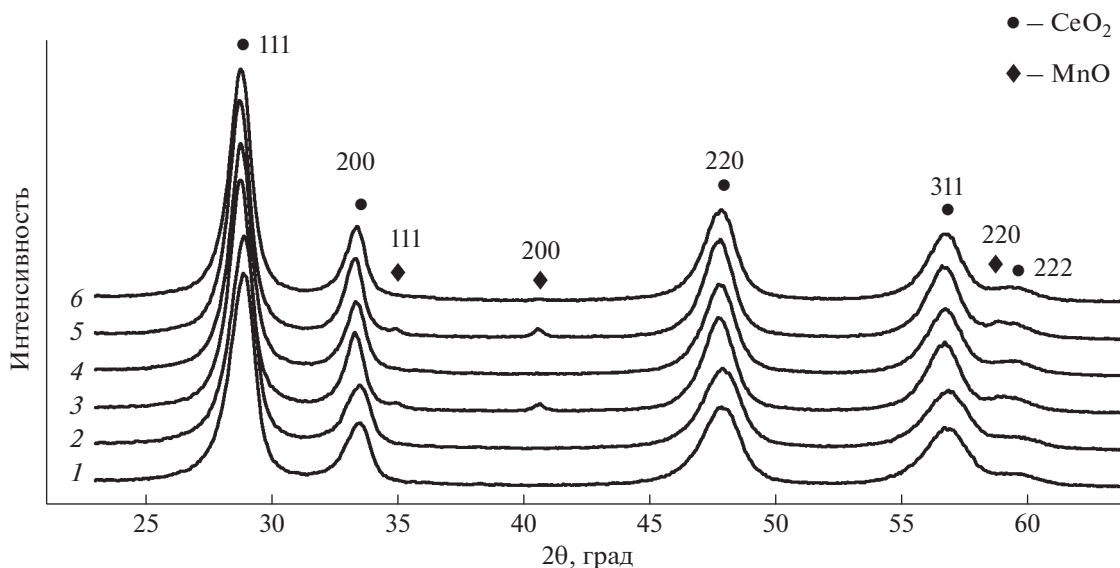


Рис. 4. Дифрактограммы образца $Mn_{0.3}Ce_{0.7}_{600}$, полученные: в исходном состоянии (1); после этапов 1 (2), 3 (4) и 5 (6) обработки в реакционной смеси; после этапа 2 (3) обработки в восстановительной смеси CO; после этапа 4 (5) обработки в восстановительной смеси H_2 .

таты с восстановлением в $10\%CO + He$. Согласно данным рентгеновской дифракции, произошло изменение параметра решетки фазы $(Mn,Ce)O_2$ с $5.3896(4) \text{ \AA}$ на этапе 3 до $5.3911(4) \text{ \AA}$ и образование большего количества MnO (табл. 2), видимо водород обеспечил более полный выход марганца из состава твердого раствора.

Подводя итог, нам удалось синтезировать марганец-цериевый твердый раствор со структурой флюорита и показать, что восстановительная обработка приводит к появлению дисперсных окси-

дов марганца на поверхности исходной фазы. В свою очередь, это увеличивает активность исследуемой системы в реакции окисления CO. Тем не менее, следует отметить, что существенного увеличения каталитической активности $Mn_{0.3}Ce_{0.7}_{600}$ после топохимического восстановления не наблюдали. Основной причиной, как мы полагаем, является то, что диффузия марганца из объема твердого раствора как создает новые каталитически активные центры, связанные с наночастицами оксидов марганца, так и сокращает их количество в составе твердого раствора.

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа образца $Mn_{0.3}Ce_{0.7}_{600}$, полученные после различных обработок при комнатной температуре

Тип обработки	Фазовый состав, вес. %	Параметр решетки твердого раствора, \AA	Область когерентного рассеяния твердого раствора, нм	Микронапряжения, %
Исходный	$(Ce,Mn)O_2$	$5.3788(6)$	7	$0.92(2)$
После реакции, $1\% CO + 2\% O_2$ $200^\circ C$	$(Ce,Mn)O_2$	$5.3762(6)$	7	$0.90(2)$
После восстановления, $10\% CO$ $200^\circ C$	$(Ce,Mn)O_2$, 97.3 MnO, 2.7	$5.3896(4)$	8	$0.67(1)$
После реакции, $1\% CO + 2\% O_2$ $200^\circ C$	$(Ce,Mn)O_2$	$5.3864(4)$	8	$0.71(1)$
После восстановления, $10\% H_2$ $200^\circ C$	$(Ce,Mn)O_2$, 96.8 MnO, 3.2	$5.3911(4)$	8	$0.65(1)$
После реакции, $1\% CO + 2\% O_2$ $200^\circ C$	$(Ce,Mn)O_2$	$5.3855(4)$	8	$0.71(1)$

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10218. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kousi K., Tang C., Metcalfe I.S. et al. // *Small*. 2021. V. 17. № 21. P. 2006479. <https://www.doi.org/10.1002/sml.202006479.2>
2. Neagu D., Tsekouras G., Miller D.N. et al. // *Nature Chem*. 2013. V. 5. № 11. P. 916. <https://www.doi.org/10.1038/nchem.1773>
3. Chanthanumataporn M., Hui J., Yue X. et al. // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 306. P. 159. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.126>
4. Tan J., Lee D., Ahn J. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. № 37. P. 18133. <https://www.doi.org/10.1039/C8TA05978K>
5. Otto S.-K., Kousi K., Neagu D. et al. // *ACS Appl. Energy Mater*. 2019. V. 2. № 10. P. 7288. <https://www.doi.org/10.1021/acsaem.9b01267>
6. Myung J., Neagu D., Miller D.N. et al. // *Nature*. 2016. V. 537. № 7621. P. 528. <https://www.doi.org/10.1038/nature19090>
7. Neagu D., Oh T.-S., Miller D.N. et al. // *Nat. Commun*. 2015. V. 6. № 1. P. 8120. <https://www.doi.org/10.1038/ncomms9120>
8. Nishihata Y., Mizuki J., Akae T. et al. // *Nature*. 2002. V. 418. № 6894. P. 164. <https://www.doi.org/10.1038/nature00893>
9. Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenko T.N. et al. // *Dalton Trans*. 2015. V. 44. № 35. P. 15499. <https://www.doi.org/10.1039/C5DT01440A>
10. Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenko T.N. et al. // *Mater. Lett*. 2020. V. 258. P. 126768. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126768>
11. Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenko T.N. et al. // *Mater. Lett*. 2022. V. 315. P. 131961. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131961>
12. Gates-Rector S., Blanton T. // *Powder Diffr*. 2019. V. 34. № 4. P. 352. <https://www.doi.org/10.1017/S0885715619000812>
13. Lutterotti L. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2010. V. 268. № 3–4. P. 334. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2009.09.053>
14. Qi G., Yang R.T. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 40. P. 15738. <https://www.doi.org/10.1021/jp048431h>
15. Frey K., Iablokov V., Sáfrán G., Osán J. et al. // *J. Catalysis*. 2012. V. 287. P. 30. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.014>
16. Feng G., Han W., Wang Z. et al. // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 11. P. 535. <https://www.doi.org/10.3390/catal8110535>
17. Zhang L., Spezzati G., Muravev V. et al. // *ACS Catal*. 2021. V. 11. № 9. P. 5614. <https://www.doi.org/10.1021/acscatal.1c00564>
18. Watanabe S., Ma X., Song C. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 32. P. 14249. <https://www.doi.org/10.1021/jp8110309>
19. Stobbe E.R., de Boer B.A., Geus J.W. // *Catalysis Today*. 1999. V. 47. № 1–4. P. 161. [https://www.doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00296-X](https://www.doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00296-X)
20. Lee S.M., Park K.H., Kim S.S. et al. // *J. Air Waste Management Association*. 2012. V. 62. № 9. P. 1085. <https://www.doi.org/10.1080/10962247.2012.696532>

OPERANDO X-Ray Diffraction Study of Mn–Ce Catalysts for CO Oxidation

Z. S. Vinokurov^{1, 2, *}, T. N. Afonasenko³, D. D. Mishchenko^{1, 2}, A. A. Saraev^{1, 2},
E. E. Aydakov¹, V. A. Rogov¹, O. A. Bulavchenko¹

¹Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

²Synchrotron radiation facility SKIF, Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Kol'tsovo, 630559 Russia

³Center of New Chemical Technologies, Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Omsk, 630090 Russia

*e-mail: vinokurovzs@catalysis.ru

A series of MnO_x–CeO₂ catalysts with a molar ratio of Mn : Ce = 3 : 7 was prepared by co-precipitation method and further calcination at temperatures ranged from 300 to 800°C. As prepared catalysts were characterized by powder X-ray diffraction, low-temperature nitrogen adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy, and the catalytic activity in the CO oxidation reaction was tested for all samples. It has been shown that a (Mn,Ce)O₂ solid solution with the fluorite structure is formed for all catalysts. Based on the studies performed, a catalyst obtained at calcination temperature of 600°C was chosen for further studies of the effect of redox exsolution on the catalytic activity in the CO oxidation reaction by *operando* X-ray diffraction. The experiment was carried out sequentially in a stepwise manner: stepwise heating/cooling in the reaction mixture 1% CO + 2% O₂ at temperatures of 150–175–200–175–150°C (stages 1, 3, and 5); reduction of the sample in a mixture of 10% CO + He at 400°C (stage 2); reduction of the sample in a mixture of 10% H₂ + He at 400°C (stage 4). It was shown that the reductive pretreatment leads to phase segregation of the initial (Mn,Ce)O₂ solid solution and the appearance of dispersed manganese oxides on the surface. In turn, enrichment of the surface with manganese oxide leads to an increase of the activity in the CO oxidation reaction.

Keywords: cerium oxide, manganese oxide, (Mn,Ce)O₂, operando XRD, CO oxidation.