

УДК 544.478.01:544.478.1

## КАТАЛИЗАТОРЫ $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО И ПРОПАНА: ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА

© 2025 г. Т. Н. Афонасенко<sup>а, \*</sup>, Д. В. Юрпалова<sup>а</sup>, В. Л. Юрпалов<sup>б</sup>, В. П. Коновалова<sup>а</sup>,  
В. А. Рогов<sup>а</sup>, Е. Е. Айдаков<sup>а, с</sup>, А. Н. Серкова<sup>а</sup>, О. А. Булавченко<sup>а, \*\*</sup>

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

<sup>б</sup>Центр новых химических технологий ФГБУН ФИЦ Институт катализа ИК СО РАН (Омский филиал),  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

<sup>с</sup>Центр коллективного пользования “СКИФ” ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова,  
Никольский просп., 1, Научоград Кольцово, 630559 Россия

\*e-mail: atnik@ihcp.ru

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

Поступила в редакцию 19.01.2024 г.

После доработки 01.07.2024 г.

Принята к публикации 20.12.2024 г.

Изучено влияние содержания нанесенного марганца на структурные свойства и активность в реакциях окисления СО и пропана для катализаторов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$ , приготовленных методом пропитки. Установлено, что по мере повышения содержания марганца до 3.6 мас. % (мольное отношение  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$ ) каталитическая активность  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  в реакциях окисления растет, при нанесении большего количества марганца — меняется слабо. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ ), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для образцов состава  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$  увеличение количества нанесенного марганца сопровождается изменением параметра решеток фаз носителя, возрастанием количества слабосвязанного кислорода, а также количества кислородных вакансий в структуре оксида церия, ростом поверхностной концентрации марганца. Эти изменения обусловлены вхождением марганца в структуру носителя и возможным образованием высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$  на его поверхности, что объясняет наблюдаемое повышение каталитической активности. Стабилизация каталитической активности при дальнейшем увеличении количества нанесенного марганца коррелирует со слабым изменением количества слабосвязанного кислорода и кислородных вакансий носителя в связи с появлением и последующим ростом содержания менее каталитически активной фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** катализаторы  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ , окисление СО, окисление пропана

**DOI:** 10.31857/S0453881125010015, **EDN:** EIPAEC

### ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое окисление до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  — наиболее эффективный способ обезвреживания

выбросов вредных органических веществ и СО, производимых промышленными предприятиями и автотранспортом [1, 2]. В качестве катализаторов в реакциях полного окисления используются системы на основе как благородных металлов [3, 4], так и оксидов переходных металлов [2, 5]. Оксидные катализаторы уступают благородным металлам по активности при низких температурах [2], но превосходят их по термической стабильности, устойчивости к отравлению S- и Cl-содержащими веществами, обладая при этом более низкой стоимостью [6].

Среди оксидных катализаторов одними из наиболее перспективных являются марганцевые

**Сокращения и обозначения:** РФА — рентгенофазовый анализ; ТПВ- $\text{H}_2$  — термопрограммированное восстановление водородом; ЭПР — электронный парамагнитный резонанс; РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;  $S_{\text{уд}}$  — удельная площадь поверхности катализаторов; БЭТ — метод Брунауэра–Эммета–Теллера;  $X_{\text{CO}}$  — степень превращения СО;  $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$  — степень превращения пропана;  $x$  — мольное отношение  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce})$ ;  $T_{50}$  — температура 50 %-ного превращения СО/пропана;  $E_{\text{св}}$  — энергия связи; ОКР — область когерентного рассеяния.

катализаторы. Они широко исследованы в процессах окисления углеводородов, сажи, CO, а также удаления NO<sub>x</sub> [6–9]. Каталитическая активность оксидов марганца обусловлена их структурной гибкостью — легкой сменой степени окисления марганца и высокой подвижностью кислорода в структуре оксидов, что облегчает протекание окислительно-восстановительных реакций [10]. Сочетание оксидов марганца с оксидами некоторых элементов, такими как TiO<sub>2</sub> [11], CeO<sub>2</sub> [12], ZrO<sub>2</sub> [13], CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> [14] позволяет улучшить окислительную способность MnO<sub>x</sub>. Так, для смешанных оксидов MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> высокая каталитическая активность определяется значительной емкостью по кислороду, которая характерна для CeO<sub>2</sub> благодаря легкому переходу между состояниями Ce<sup>3+</sup> и Ce<sup>4+</sup> и высокой подвижности ионов O<sup>2–</sup> в структуре, что позволяет CeO<sub>2</sub> обратимо обмениваться кислородом с окружающей средой, тем самым облегчая активацию и перенос кислорода к активному центру в ходе реакции окисления [15]. Как известно [8, 16–18], добавление циркония за счет его включения в решетку CeO<sub>2</sub> позволяет повысить термическую устойчивость структуры CeO<sub>2</sub>, а также способствует еще большему возрастанию подвижности кислорода и увеличению его общего количества. Нами было показано [19], что каталитическая активность Mn<sub>0,3</sub>Zr<sub>0,35</sub>Ce<sub>0,35</sub> в реакции окисления CO сохраняется после прокаливания вплоть до 650°C, тогда как для Mn<sub>0,3</sub>Ce<sub>0,7</sub> ее деградация, вызванная разрушением твердого раствора на основе структуры CeO<sub>2</sub>, наблюдается уже после 500°C.

Катализаторы MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> могут быть как массивными, так и нанесенными. Для приготовления массивных катализаторов используют методы осаждения [20], золь-гель [21, 22]. В этом случае MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> представляет собой твердый раствор на основе структуры CeO<sub>2</sub>, в которую встроены ионы марганца и циркония. Их присутствие создает искажения в кристаллической решетке CeO<sub>2</sub>, тем самым еще больше повышая подвижность решеточного кислорода CeO<sub>2</sub> и обеспечивая его быстрый подвод к каталитически активным центрам, что благотворно влияет на каталитическую активность [14, 18]. В случае нанесенных катализаторов MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>, приготовленных методом пропитки, к факторам, влияющим на каталитическую активность, относятся удельная поверхность носителя CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>, его состав, дисперсность нанесенных частиц MnO<sub>x</sub> и т. д., что в комплексе определяет степень

взаимодействия между носителем и частицами MnO<sub>x</sub> [23, 24].

Несмотря на то, что нанесенные катализаторы зачастую уступают массивным по активности [25], в промышленной практике метод пропитки более легко реализуем, экологичен, менее энерго- и ресурсозатратен. С этой точки зрения исследование нанесенных катализаторов MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> представляет интерес. Целью настоящей работы являлось изучение каталитических свойств образцов MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> в реакциях окисления CO и пропана при варьировании содержания нанесенного активного компонента — марганца — и установление взаимосвязи с происходящими при этом изменениями их структурных свойств. Для этого были рассмотрены фазовый состав образцов, электронное состояние поверхности, восстанавливаемость марганца и количество кислородных вакансий — свойства, которые определяют каталитическую активность марганецсодержащих систем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализаторов*

Приготовление образцов проводили методом пропитки путем добавления по влагоемкости раствора Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> к носителю ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>, мольное соотношение компонентов в котором соответствует составу Zr<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,6</sub>. Носитель был получен при осаждении совместного раствора ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> раствором NH<sub>4</sub>OH до достижения pH 10 с последующими стадиями фильтрования и промывания осадка до pH 6–7. Осадок затем сушили при 120°C (2 ч) и прокаливали при 600°C (4 ч). После пропитки раствором Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> образец сушили на водяной бане до воздушно-сухого состояния, далее выдерживали при 120°C (2 ч) и прокаливали при 600°C (4 ч). Таким образом были приготовлены образцы с содержанием марганца от 1 до 11 мас.% в расчете на массу носителя, что соответствует изменению мольного отношения Mn/(Zr + Ce) от 0.025 до 0.3. Образцы обозначены как Mn<sub>x</sub>/Zr<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,6</sub>, где *x* соответствует мольному отношению Mn/(Zr + Ce).

### *Физико-химические методы исследования катализаторов*

Удельную площадь поверхности катализаторов (*S*<sub>уд</sub>) определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью изотерм адсорбции азота, измеренных при температуре жидкого азота.

Исследования проводили с помощью автоматизированной системы ASAP 2400 (“Micromeritics Instrument Corp.”, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на порошковом дифрактометре STOE STADI MP (Германия) с применением линейного детектора Mythen2 1K (“Decstris”, Швейцария), использовали монохроматизированное  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$ . Дифрактограммы записывали в диапазоне углов  $2\theta$  от  $6^\circ$  до  $50^\circ$  с шагом  $0.015^\circ$ . Оценку параметров решетки, соотношения фаз выполняли методом Ритвельда.

Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ ) проводили в кварцевом реакторе с применением проточной установки с детектором по теплопроводности. Скорость подачи 10%  $\text{H}_2$  в Ar составляла 40 мл/мин. Скорость нагрева от комнатной температуры до  $900^\circ\text{C} - 10^\circ/\text{мин}$ . Для количественного анализа профили ТПВ- $\text{H}_2$  подвергали деконволюции с использованием функции Пирсона 7, позволяющей описывать асимметричные кривые.

Исследование образцов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполняли при  $25^\circ\text{C}$  на спектрометре EMXplus (“Bruker”, Германия), работающем в X-диапазоне ( $\sim 9.7 \text{ ГГц}$ ), с резонатором ER4105 DR при мощности микроволнового излучения 2.0 мВт, с частотой модуляции 100 кГц и амплитудой модуляции 1.0 Гс. Управление спектрометром осуществляли с помощью персонального компьютера и программы Bruker WinEPR Acquisition. Полученные результаты обрабатывали в программах Bruker WinEPR Processing. Для записи использовали навеску катализатора массой  $\sim 20 \text{ мг}$ , помещенную в кварцевую ампулу внешним диаметром 5 мм. Количественный анализ проводили, сопоставляя интенсивности двойного интеграла сигнала в исследуемом образце с эталонным образцом (порошок ультрадисперсного алмаза с количеством спинов  $1.44 \times 10^{16}$ , ФГУП ВНИИФТРИ, Россия), записанного в идентичных условиях с исследуемым образцом в резонаторе ER4105 DR.

Для изучения морфологии поверхности твердых материалов применяли растровый электронный микроскоп (РЭМ) Regulus 8230 (“Hitachi”, Япония) с холодной автоэмиссией при величинах энергии электронов зонда ( $E_0$ ) равных от 0.5 до 30 кВ. Методом РЭМ регистрировали микроскопические изображения поверхности образцов в режиме вторичных электронов, которые

эмитируются из поверхностного слоя толщиной менее 5 нм.

Исследование химического состава поверхности образцов выполняли на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9, рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50M с двойным Al/Mg-анодом. Для записи спектров использовали немонахроматизированное излучение  $\text{MgK}_\alpha$  ( $h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$ ). Калибровку шкалы энергий связи ( $E_{\text{св}}$ ) производили методом внутреннего стандарта по пику  $\text{Ce}3d_{3/2}\text{-u}'''$  церия, входящего в состав носителя ( $E_{\text{св}} = 916.7 \text{ эВ}$ ). Относительные концентрации элементов в зоне анализа определяли на основании интегральных интенсивностей РФЭС-линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов [26]. Для детального анализа использовали разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли [27] экспериментальную кривую раскладывали на ряд пиков, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Данные обрабатывали с помощью пакета программ CasaXPS [28]. Форму пиков аппроксимировали симметричной функцией, полученной суммированием функций Гаусса и Лоренца.

#### Каталитические испытания

Каталитические испытания в реакциях окисления СО и пропана проводили в проточном режиме в стеклянном реакторе ( $170 \text{ мм} \times \text{Ø } 10 \text{ мм}$ ) при атмосферном давлении. Навеску катализатора 0.500 г (фракция 0.4–0.8 мм) смешивали с инертным разбавителем — кварцем — до объема 3 мл.

В реакции окисления СО исходная газовая смесь имела состав: 1% СО, 99% воздух, ее общий расход составлял 487 мл/мин. Реакционную смесь до и после реактора анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД (Россия) с разделением смеси на насадочной колонке, заполненной цеолитом СаА (3м). С помощью детектора по теплопроводности определяли непрореагировавшее количество СО. Температуру в слое катализатора контролировали и регулировали с применением хромель-алюмелевой термопары, соединенной с терморегулятором (“Варта”, Россия). Удельную площадь поверхности катализаторов ( $S_{\text{уд}}$ ) определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера

(БЭТ). Степень превращения СО ( $X_{\text{CO}}$ ) рассчитывали по формуле:

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

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).

В реакции окисления пропана реакционную газовую смесь, содержащую 1 об.%  $\text{C}_3\text{H}_8$  и 99 об.% воздуха, подавали в реактор со скоростью 310 мл/мин. Газовую фазу до и после пропускания через реактор анализировали с помощью хроматографа Цвет-800 (Россия) с капиллярной колонкой (НФ— $\text{SiO}_2$ ) и пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот. Степень превращения пропана ( $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ) рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = (P_{\text{ИРС}} - P_{\text{СПР}}) / P_{\text{ИРС}},$$

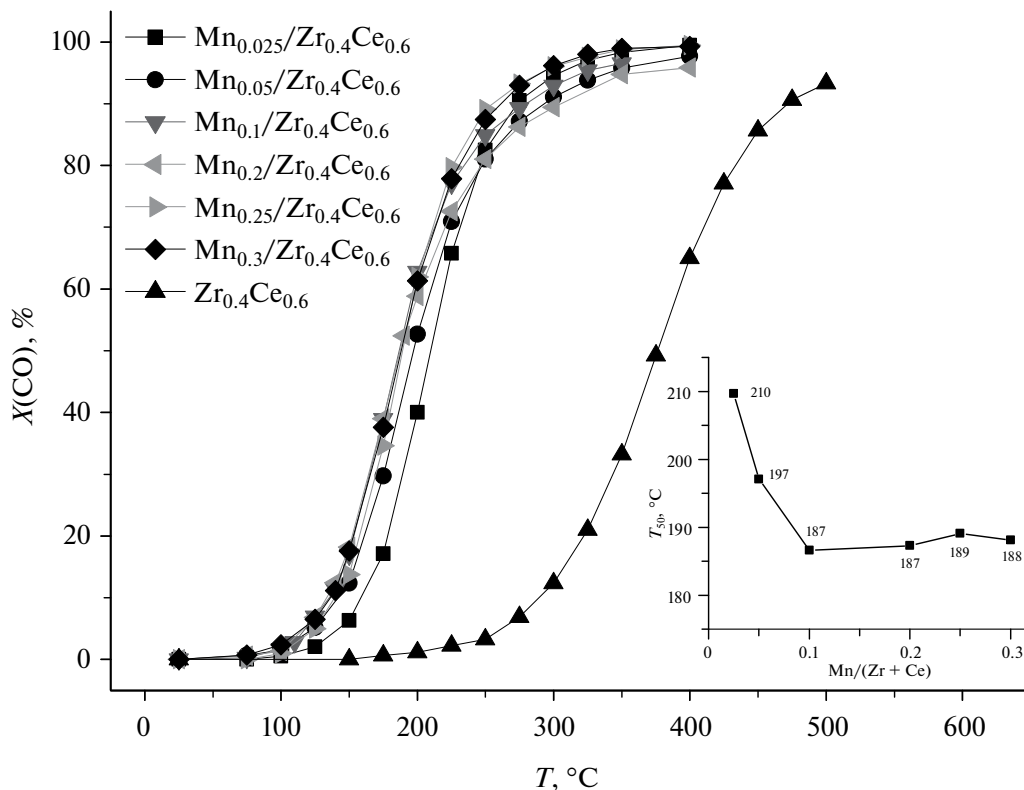
где  $P_{\text{ИРС}}$ ,  $P_{\text{СПР}}$  — площади пиков пропана в исходной смеси (ИРС) и в смеси после реакции (СПР).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Каталитические свойства

Результаты каталитических испытаний образцов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  в реакции окисления СО приведены на рис. 1. Как видно, превращение СО на носителе  $\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2$  начинается при  $\sim 200^\circ\text{C}$ , значение температуры 50%-ного превращения СО ( $T_{50}$ ) для него составляет  $376^\circ\text{C}$ , в то время как для всех марганецсодержащих катализаторов превращение СО протекает в области более низких температур. При росте мольного отношения  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce})$  в катализаторах от 0.025 до 0.1 наблюдается повышение каталитической активности, значение  $T_{50}$  снижается от 210 до  $184^\circ\text{C}$ . Дальнейшее же увеличение доли марганца в составе катализатора не приводит к существенному изменению каталитической активности. При содержании марганца, соответствующем мольному отношению  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce})$  от 0.1 до 0.3, кривые превращения СО близки, а величина  $T_{50}$  составляет  $187\text{—}189^\circ\text{C}$ .

В реакции окисления пропана (рис. 2) системы  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  проявляют большую активность



**Рис. 1.** Зависимость конверсии СО от температуры в реакции его окисления в присутствии катализаторов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различным содержанием марганца. На вставке: температура 50%-ного превращения СО в зависимости от соотношения  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce})$ .

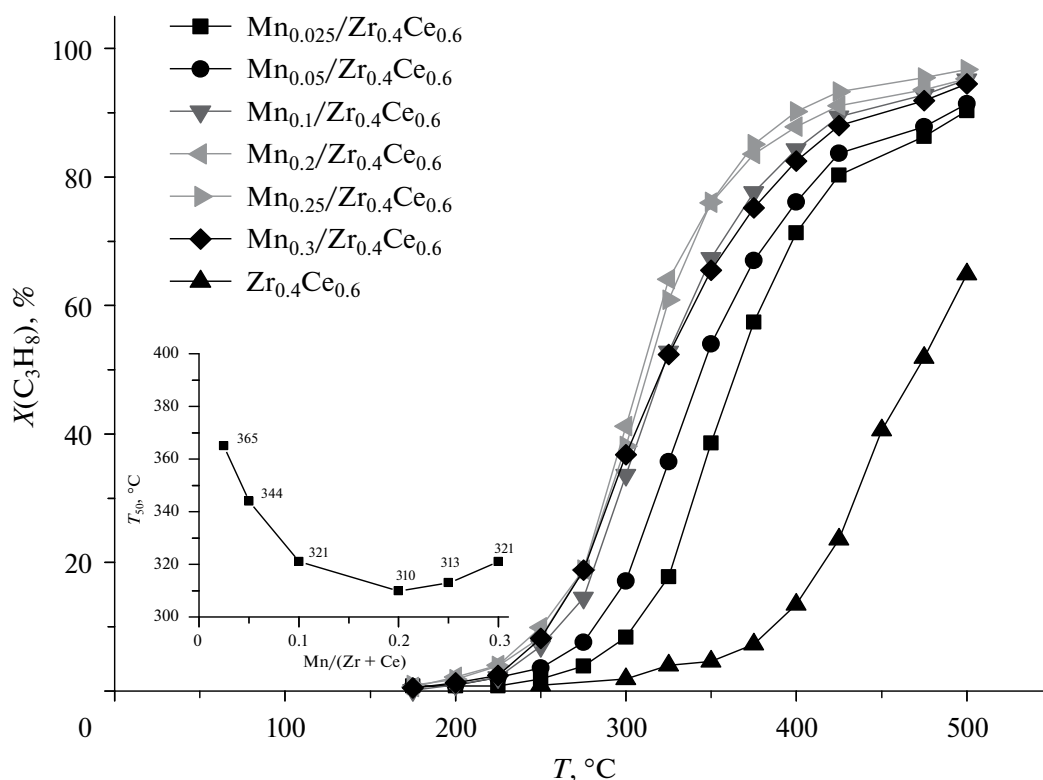


Рис. 2. Зависимость конверсии пропана от температуры в реакции его окисления в присутствии катализаторов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различным содержанием марганца. На вставке: температура 50%-ного превращения пропана в зависимости от соотношения  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce})$ .

по сравнению с носителем, все кривые превращения  $\text{C}_3\text{H}_8$  для катализаторов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  располагаются в более низкотемпературной области ( $T_{50} = 310\text{—}365^\circ\text{C}$ ) по сравнению с  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  ( $T_{50} = 471^\circ\text{C}$ ). При увеличении  $x$  от 0.025 до 0.1 наблюдается резкий рост каталитической активности, что выражается в снижении значения  $T_{50}$  от 365 до  $321^\circ\text{C}$ . Дальнейшее повышение количества нанесенного марганца не вызывает значительного изменения активности образцов: величина  $T_{50}$  колеблется в интервале  $310\text{—}321^\circ\text{C}$ .

Таким образом, зависимости каталитической активности  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  от содержания марганца для обеих реакций имеют схожий вид, наибольшая активность достигается при мольном отношении  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) = 0.1$ , что соответствует количеству нанесенного марганца  $\sim 3.6$  мас.%, и при дальнейшем его увеличении практически не изменяется. Подобный вид зависимости каталитической активности от содержания марганца авторы наблюдали [29] для нанесенных катализаторов  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакции окисления бутана.

Для установления причин подобного рода зависимости каталитических свойств при варь-

ровании доли марганца в нанесенных образцах  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  были рассмотрены происходящие при этом изменения их структурных свойств, восстанавливаемости марганца и количества кислородных вакансий. Данные свойства играют определяющую роль в активности марганцевых катализаторов.

#### Структурные и микроструктурные свойства

Результаты рентгенофазового анализа образцов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различным количеством нанесенного марганца представлены на рис. 3 и в табл. 1. Как видно (рис. 3), дифрактограмма носителя  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  содержит пики с максимумами при  $13.0^\circ$ ,  $15.1^\circ$ ,  $21.4^\circ$ ,  $25.1^\circ$ ,  $26.3^\circ$ ,  $30.4^\circ$ ,  $33.2^\circ$ ,  $34.1^\circ$ ,  $37.5^\circ$ ,  $39.9^\circ$ ,  $43.6^\circ$ ,  $45.7^\circ$ ,  $46.4^\circ$  и  $49.0^\circ$  по  $2\theta$ , соответствующие рефлексам 111, 002, 022, 113, 222, 004, 133, 024, 224, 115, 044, 135, 244, 026 фазы  $\text{CeO}_2$  со структурой флюорита (PDF № 43—1002). Значение параметра решетки этой фазы ниже значения для “чистого”  $\text{CeO}_2$  ( $5.410 \text{ \AA}$ ) (табл. 1). Это указывает на формирование твердого раствора  $\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$  с замещением катионов Ce с большим ионным радиусом ( $\text{Ce}^{4+} = 0.097 \text{ нм}$ ) катионами Zr

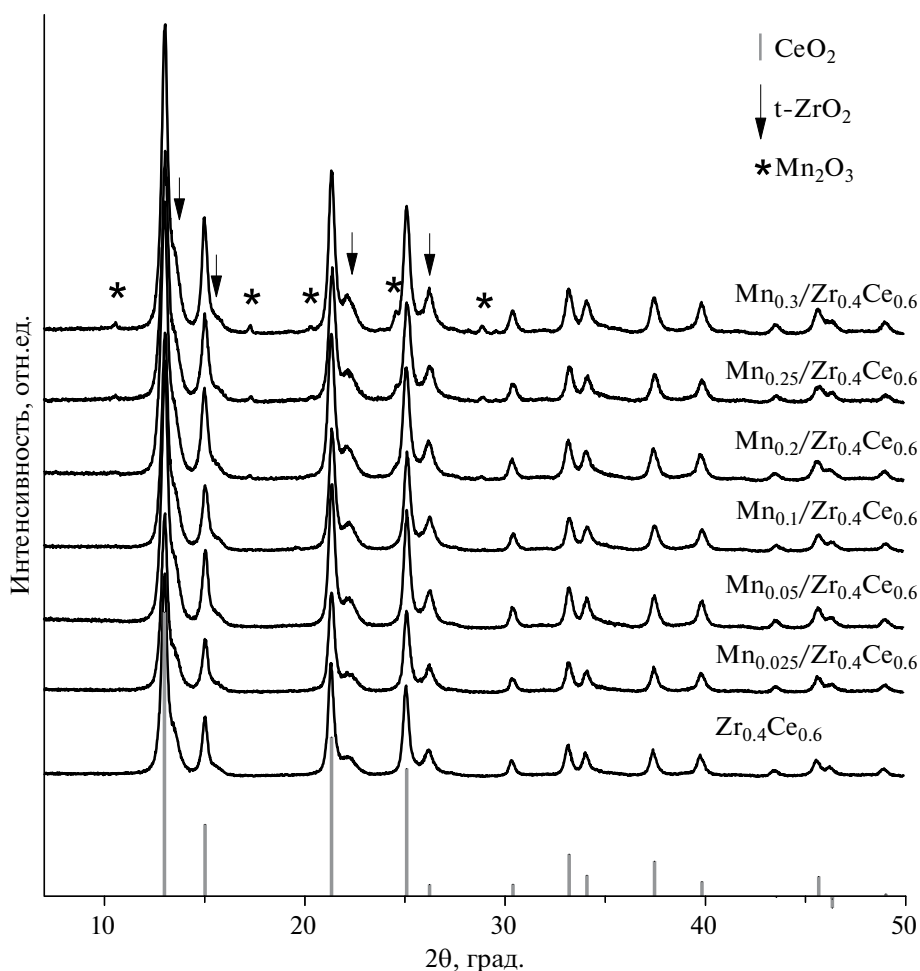


Рис. 3. Дифрактограммы образцов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различным содержанием марганца.

Таблица 1. Структурные свойства катализаторов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  в зависимости от содержания в них марганца

Катализатор	$W(\text{Mn})$ , мас.%	Фазовый состав	$a^*$ , Å	ОКР, Å	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г
$\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	—	58% $\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$ 42% $t\text{-Zr}(\text{Ce})\text{O}_2$	5.405 5.211	120 60	58
$\text{Mn}_{0.025}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	0.9	59% $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ 41% $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$	5.404 5.199	110 60	48
$\text{Mn}_{0.05}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	1.8	59% $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ 41% $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$	5.401 5.199	120 60	51
$\text{Mn}_{0.1}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	3.6	61% $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ 39% $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$	5.403 5.199	110 70	50
$\text{Mn}_{0.2}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	7.2	53% $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ 44% $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$ 3% $\text{Mn}_2\text{O}_3$	5.401 5.207 —	110 60 150	48
$\text{Mn}_{0.25}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	9.0	52% $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ 42% $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$ 6% $\text{Mn}_2\text{O}_3$	5.402 5.207 —	110 60 150	44
$\text{Mn}_{0.3}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	10.8	51% $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ 41% $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$ 8% $\text{Mn}_2\text{O}_3$	5.401 5.205 —	120 60 190	45

\*Для фазы  $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})$  указан приведенный параметр решетки для кубической решетки.

Прочерки означают, что параметр решетки для фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  не определяли.



с меньшим ионным радиусом ( $\text{Zr}^{4+}$  — 0.084 нм). На дифрактограмме также присутствуют более широкие дифракционные пики, частично перекрывающиеся с пиками фазы  $\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$ , но смещенные в область больших углов  $2\theta$ . Вероятно, для исследуемых катализаторов характерно формирование неоднородного твердого раствора, представленного двумя фазами: обогащенной церием с большим параметром решетки  $a$  (5.405(1) Å) и обогащенной цирконием с меньшим параметром решетки (5.211(1) Å), который также отличается от параметра для чистого  $\text{ZrO}_2$  (5.110 Å). Твердый раствор, обогащенный цирконием, представлен фазой тетрагонального  $\text{ZrO}_2$  (PDF № 42—1163), которая обозначена в табл. 1 как  $t\text{-Zr}(\text{Ce})\text{O}_2$ . Указанный параметр решетки рассчитывали как приведенный параметр кубической решетки.

При добавлении небольшого количества марганца к носителю ( $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) = 0.025$ ) происходит заметное уменьшение приведенного параметра решетки фазы  $t\text{-Zr}(\text{Ce})\text{O}_2$  до значения 5.199(1) Å, что, вероятно, указывает на вхождение Mn в состав твердого раствора (ионный радиус  $\text{Mn}^{2+}$  — 0.097 нм,  $\text{Mn}^{3+}$  — 0.065 нм,  $\text{Mn}^{4+}$  — 0.053 нм). Для фазы  $\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$  снижение параметра незначительно. При соотношении  $\text{Mn}/(\text{Ce} + \text{Zr})$ , равном 0.2 и выше, наблюдается формирование фазы оксида  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , которая характеризуется дифракционными пиками при  $10.5^\circ$ ,  $14.9^\circ$ ,  $17.3^\circ$ ,  $20.3^\circ$ ,  $24.5^\circ$ ,  $28.9^\circ$  по  $2\theta$ , соответствующими рефлексам 112, 222, 004, 233, 044 и 226 (PDF № 41—1442). Формирование отдельной фазы оксида марганца также сопровождается увеличением параметра решетки фазы  $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$ , что может указывать на процесс расслоения твердого раствора и выход марганца из его состава в виде отдельной фазы.

Стоит отметить, что нанесение марганца не изменяет средние значения области когерентного рассеяния (ОКР) фаз носителя: для фазы  $\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$  она составляет 110—120 Å, для фазы  $t\text{-Zr}(\text{Ce})\text{O}_2$  — 60 Å. Удельная поверхность образцов при этом ожидаемо уменьшается. Для носителя  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  ее величина составляет 58 м<sup>2</sup>/г, при содержании марганца  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) = 0.025$  она снижается до 48 м<sup>2</sup>/г и практически не меняется вплоть до состава  $\text{Mn}_{0.2}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$ , оставаясь в пределах 48—51 м<sup>2</sup>/г. При дальнейшем увеличении содержания марганца удельная поверхность образцов равна 44—45 м<sup>2</sup>/г.

### ТПВ- $\text{H}_2$

Для оценки окислительно-восстановительных свойств катализаторов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  в зависимости от содержания нанесенного марганца образцы исследовали методом ТПВ- $\text{H}_2$ . Все профили восстановления  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$ , приведенные на рис. 4, характеризуются широкой областью частично неразделенных пиков в интервале температур  $\sim 140\text{—}550^\circ\text{C}$ , обусловленных восстановлением марганецсодержащих фаз [14, 21], а также интенсивным поглощением водорода при  $T > 550^\circ\text{C}$  с максимумом поглощения при  $\sim 860^\circ\text{C}$ , связанным с частичным восстановлением церия  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  из состава носителя [30, 31]. Увеличение концентрации нанесенного марганца закономерно приводит к росту интенсивности поглощения водорода в интервале  $\sim 140\text{—}550^\circ\text{C}$ , что повышает общее поглощение водорода от 1.27 ммоль  $\text{H}_2/\text{г}$  катализатором  $\text{Mn}_{0.025}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  до 1.84 ммоль  $\text{H}_2/\text{г}$  катализатором  $\text{Mn}_{0.2}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (табл. 2). В случае

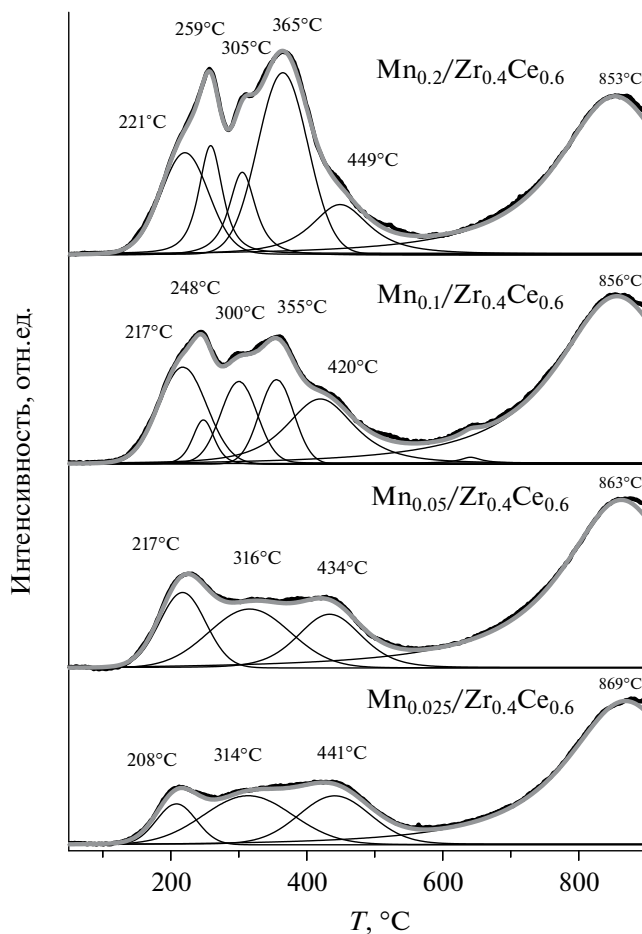


Рис. 4. Профили ТПВ- $\text{H}_2$  образцов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$ .

**Таблица 2.** Данные ТПВ-Н<sub>2</sub> для образцов Mn<sub>x</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub> с различным содержанием марганца

Образец	Общее поглощение водорода, ммоль Н <sub>2</sub> /г	Количество слабосвязанного кислорода, %	T <sub>1</sub> , °C
Mn <sub>0.025</sub> /Zr <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub>	1.27	5	208
Mn <sub>0.05</sub> /Zr <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub>	1.59	8	217
Mn <sub>0.1</sub> /Zr <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub>	1.71	11	217
Mn <sub>0.2</sub> /Zr <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub>	1.84	10	221

образцов с наименьшим содержанием марганца (Mn/(Zr + Ce) = 0.025 и 0.05) профили ТПВ в интервале температур ~140–550°C можно разложить тремя функциями. Низкотемпературное поглощение водорода с максимумом при 208–217°C обусловлено взаимодействием водорода со слабосвязанным кислородом, присутствующим в системе [14, 31]. Под слабосвязанным кислородом в данном случае понимается подвижный кислород в структуре твердых растворов Mn–Ce–Zr, который может принимать непосредственное участие в реакциях каталитического окисления. Максимумы при ~315 и 440°C связаны с последовательным восстановлением присутствующих в системе ионов марганца Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> в Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> и Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> в Mn<sup>2+</sup> соответственно [14, 21, 32, 33]. Профиль ТПВ-Н<sub>2</sub> катализатора Mn<sub>0.1</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub> характеризуется более сложной формой. Наряду с низкотемпературным поглощением водорода с максимумом при 217°C, в интервале температур ~140–550°C можно выделить поглощение водорода несколькими типами ионов марганца, по-видимому, в составе разных твердых растворов Mn–Zr–Ce. Не исключено, что поверхность такого катализатора также может содержать аморфные частицы окисленного марганца, не определяемые методом РФА. Двукратное повышение концентрации марганца не приводит к существенному изменению вида кривой ТПВ-Н<sub>2</sub>, но можно отметить перераспределение интенсивностей основных компонент, вносящих вклад в поглощение водорода за счет восстановления ионов марганца, что можно объяснить появлением в системе отдельной фазы Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обнаруженной с помощью РФА.

Стоит отметить, что повышение содержания марганца в ряду образцов Mn<sub>0.025</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>–Mn<sub>0.2</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub> (что соответствует содержанию Mn 0.9–7.2 мас.%) приводит к закономерному росту общего поглощения водорода от 1.27

до 1.84 ммоль Н<sub>2</sub>/г. Поглощение водорода катализаторами возрастает не так значительно по сравнению с увеличением доли марганца. Этот факт можно объяснить тем, что в условиях эксперимента ТПВ-Н<sub>2</sub> не происходит полного восстановления марганца. Поэтому количество поглощенного Н<sub>2</sub> зависит не от общего содержания нанесенного марганца, а, в первую очередь, определяется его состоянием, в частности, долей более окисленных легковосстанавливаемых частиц. Положение низкотемпературного пика поглощения водорода (T<sub>1</sub>) на кривой ТПВ-Н<sub>2</sub> смещается в сторону более высоких температур от 208 до 221°C, а его интенсивность возрастает. Расчет содержания слабосвязанного кислорода, проведенный по площади данного пика, свидетельствует об его увеличении в системе от 5 до 11% (табл. 2). При этом для катализаторов Mn<sub>0.1</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub> и Mn<sub>0.2</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub> содержание слабосвязанного кислорода стабилизируется, оставаясь приблизительно на постоянном уровне.

### ЭПР

В ЭПР-спектрах, полученных для образцов Mn<sub>x</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub> (рис. 5), имеется схожий набор узких сигналов, обусловленных химическим составом катализаторов. В частности, в спектрах наблюдается секстет с параметрами (g<sub>ср</sub> ~2.00, A = 92 Гс, ΔH<sub>pp</sub> = 5–6 Гс), характерными для катионов Mn<sup>2+</sup> [22, 30, 34]. Второй интенсивный асимметричный сигнал в области g ~1.964 соответствует кислородным (электронным) вакансиям (обозначены OхVac на рис. 5) в структуре оксида церия [35]. При этом в спектре достоверно не обнаружены сигналы поверхностных катионов Zr<sup>3+</sup> [36], наблюдаемые для моноклинной фазы диоксида циркония, в области g-фактора ~1.97, что согласуется с данными РФА о присутствии циркония в виде t-Zr(Ce)O<sub>2</sub> на основе тетрагональной фазы ZrO<sub>2</sub>.

Количественные данные, полученные при обработке спектров ЭПР (табл. 3), демонстрируют



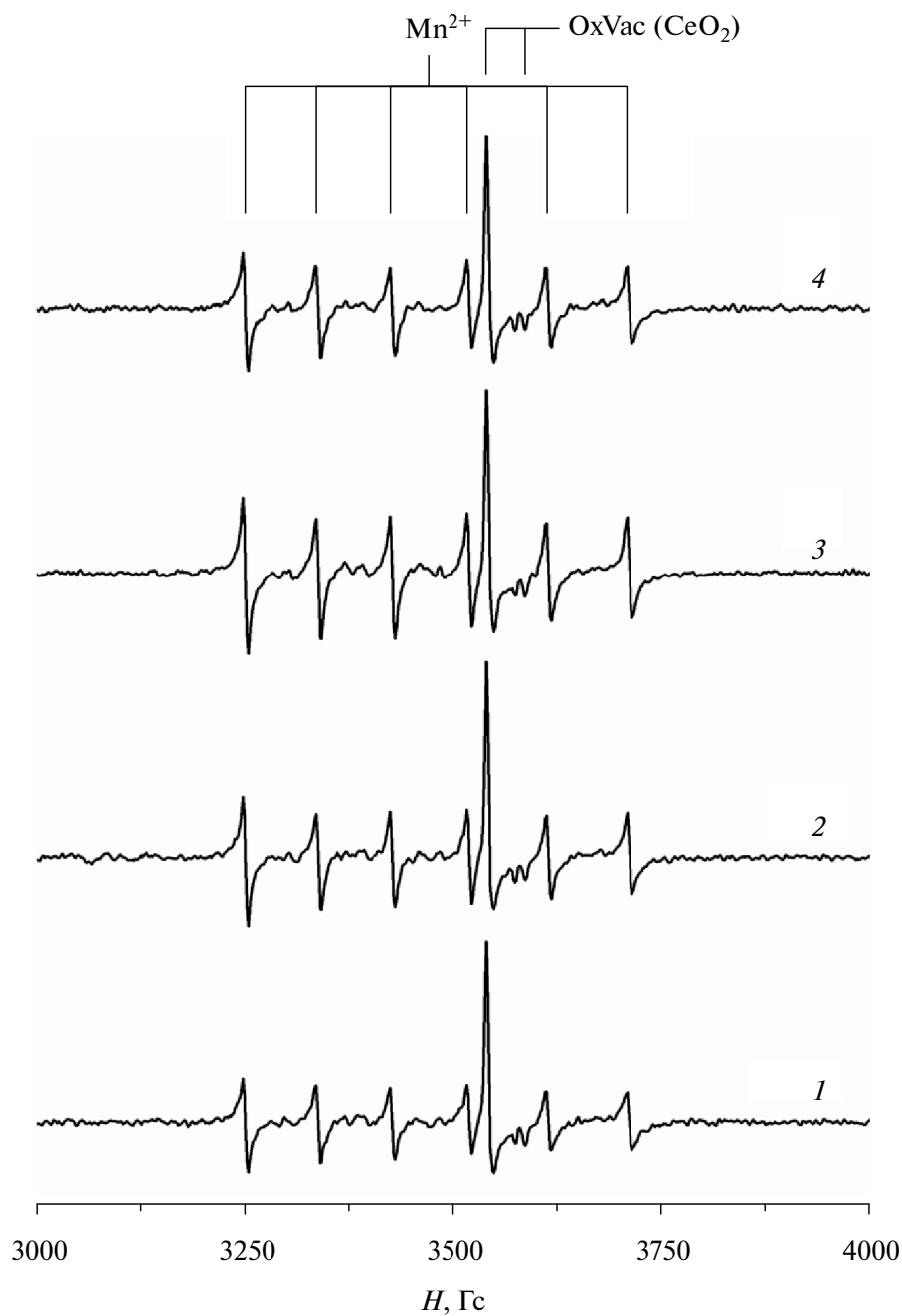


Рис. 5. ЭПР-спектры образцов  $\text{Mn}_{0.025}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (1),  $\text{Mn}_{0.05}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (2),  $\text{Mn}_{0.1}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (3) и  $\text{Mn}_{0.2}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (4).

Таблица 3. Данные ЭПР для образцов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различным содержанием марганца

Образец	Концентрация $\text{Mn}^{2+}$ , $10^{16}$ спин/г	Концентрация $\text{OхVac} (\text{CeO}_2)$ , $10^{16}$ спин/г	Общая концентрация ПЦ, $10^{16}$ спин/г
$\text{Mn}_{0.025}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	2.8	2.3	5.1
$\text{Mn}_{0.05}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	5.5	2.9	8.4
$\text{Mn}_{0.1}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	7.0	3.7	10.7
$\text{Mn}_{0.2}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	5.9	4.0	9.9

закономерное повышение концентрации ионов  $Mn^{2+}$  в серии с увеличением содержания нанесенного марганца до состава  $Mn_{0.1}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  и последующее снижение, вероятно, обусловленное формированием фазы оксида марганца(III), фиксируемого методом РФА. В той же последовательности также растет концентрация кислородных вакансий, локализованных в оксиде церия. При этом дальнейшее увеличение количества марганца в пределах составов  $Mn_{0.1}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  и  $Mn_{0.2}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  сопровождается наименьшим приростом числа кислородных вакансий.

Возрастание концентрации  $OxVac$  в образцах, вероятно, связано с изменением структуры катализатора, вызванным взаимодействием нанесенного марганца и церий-циркониевого оксида. Учитывая, что относительное содержание оксида церия в серии снижается от образца  $Mn_{0.025}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  к образцу  $Mn_{0.2}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$ , формирование кислородных вакансий может происходить с участием марганца. Либо марганец (в частности,  $Mn^{2+}$ ) участвует в стабилизации таких вакансий в структуре оксида церия. Данные электронные (кислородные) вакансии могут выступать предшественниками активных центров окисления [37, 38], активируя кислород при адсорбции на них. Соответственно, увеличение количества данных вакансий в катализаторе способствует росту активности в реакциях окисления СО и пропана.

### РЭМ

Морфологию катализаторов  $Mn_{0.05}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$ ,  $Mn_{0.1}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  и  $Mn_{0.3}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  исследовали методом РЭМ (рис. 6). Для всех образцов наблюдаются гранулы размером 300—500 мк. В случае составов  $Mn_{0.05}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$ ,  $Mn_{0.1}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  катионы Zr, Ce, Mn относительно равномерно распределены по образцу, однако имеются некоторые области, обогащенные одним из элементов (рис. 6а—6г). Более наглядно это видно на рис. 6б, где преобладают зеленые участки с марганцем. Для  $Mn_{0.3}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  появляются “наплывы” на гранулах (рис. 6д, 6е), анализ EDX с двух областей показывает, что в первой присутствует 13% С, 46% О, 0% Mn, 4% Zr, 17% Ce (ат.), во второй — 12% С, 37% О, 48% Mn, 3% Ce (ат.). При этом марганец находится на поверхности и внутри объема гранулы.

### РФЭС

Для анализа состояния поверхности катализаторов использовали метод РФЭС. Относительные

концентрации (атомные соотношения) элементов в приповерхностном слое образцов, определенные на основании данных РФЭС, приведены в табл. 4. Спектры  $Zr3d$  исследованных образцов хорошо описываются одним дублетом  $Zr3d_{5/2}-Zr3d_{3/2}$  с энергией связи ( $E_{св}$ )  $Zr3d_{5/2}$  в районе 182.1 эВ. Значение энергии связи  $Zr3d_{5/2}$  характерно для циркония в состоянии  $Zr^{4+}$ . На рис. 7а представлены спектры  $Ce3d$  исследованных образцов. Церий находится в состояниях  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$ . Как известно, спектры  $Ce3d$  имеют сложную форму (рис. 7а). Во-первых, в результате спин-орбитального взаимодействия  $3d$ -уровень церия расщепляется на два подуровня —  $Ce3d_{5/2}$  и  $Ce3d_{3/2}$ , что приводит к появлению в РФЭС-спектре дублета, интегральные интенсивности линий которого соотносятся как 3 : 2. Во-вторых, каждая компонента дублета в свою очередь расщепляется на три пика в случае  $CeO_2$  ( $v/u$ ,  $v''/u''$ ,  $v'''/u'''$ ) или на два пика в случае  $Ce_2O_3$  ( $v_A/u_A$ ,  $v_0/u_0$ ). Определив относительные интенсивности данных компонент, можно оценить долю ионов  $Ce^{4+}$  [39, 40]. В соответствии с результатами разложения спектров на индивидуальные составляющие была вычислена доля ионов  $Ce^{3+}$  для всех образцов (табл. 4). Видно, что при увеличении содержания марганца происходит уменьшение поверхностной концентрации  $Ce^{3+}$ , что может свидетельствовать о внедрении  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  в структуру смешанного оксида. На рис. 7б представлены спектры  $Mn2p$  образцов. Спектр  $Mn2p$  представляет собой дублет  $Mn2p_{3/2}-Mn2p_{1/2}$ , интегральные интенсивности линий которого соотносятся как 2 : 1. Оба пика для каждого образца демонстрируют некоторую асимметрию, что свидетельствует о наличии нескольких компонент в каждом из них. Для определения состояния марганца используется значение  $E_{св}$  пика  $Mn2p_{3/2}$ , а также наличие и положение shake-up сателлитов [41—43].

Разложение спектров  $Mn2p$  исследованных образцов на индивидуальные составляющие позволило установить, что марганец находится в двух состояниях:  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{3+}$ . Энергия связи пика  $Mn2p_{3/2}$  для состояния  $Mn^{2+}$  составляет 640.4 эВ, а соответствующий этому пику shake-up сателлит отстоит на 6.7 эВ; для состояния  $Mn^{3+}$   $E_{св}$  пика  $Mn2p_{3/2}$  равна 641.5 эВ, а shake-up сателлит отстоит на 10.5 эВ. В литературе для марганца в составе оксидов  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$  приводятся значения энергии связи  $Mn2p_{3/2}$  в диапазонах 640.4—641.7, 641.5—641.9 и 642.2—642.6 эВ, и энергетическое расщепление ( $\Delta E$ ) спектра уровня  $Mn3s$  составляет 5.9—6.1, 5.2—5.3 и 4.5—4.7 эВ

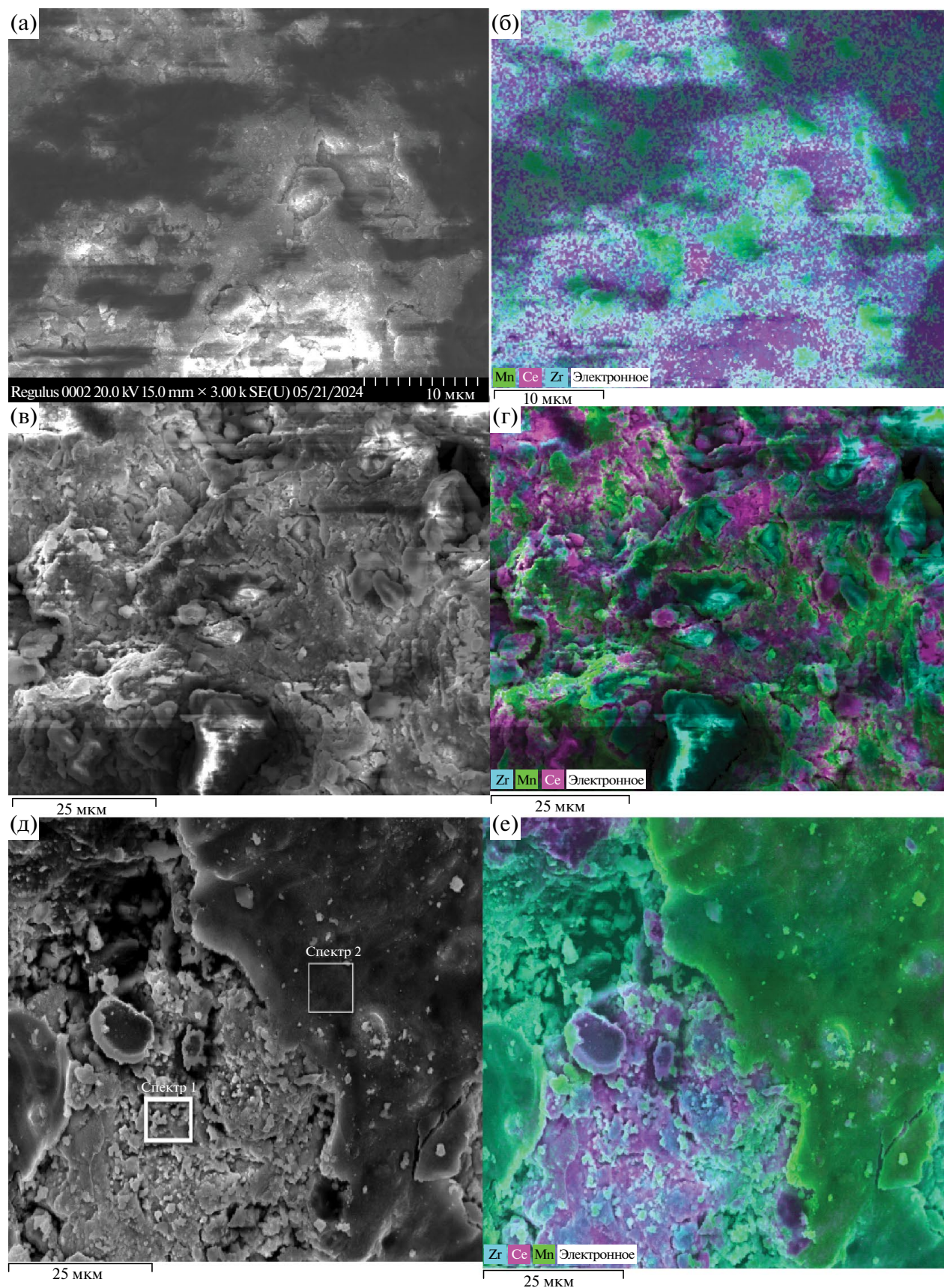


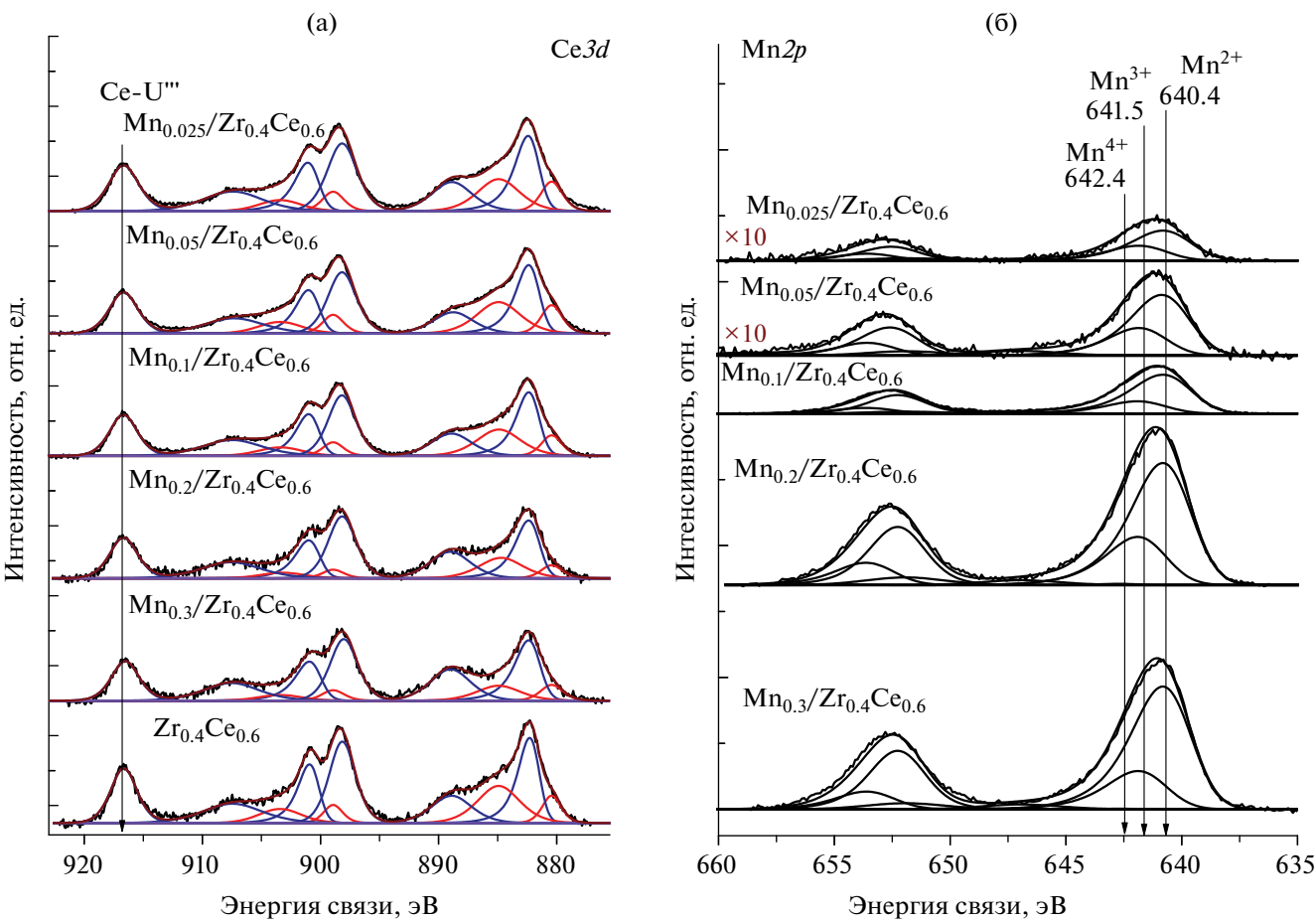
Рис. 6. Данные РЭМ образцов  $\text{Mn}_{0.05}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (а, б),  $\text{Mn}_{0.1}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (в, г) и  $\text{Mn}_{0.3}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (д, е).



**Таблица 4.** Атомные отношения элементов в приповерхностном слое серии образцов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различной долей марганца и процентное содержание катионов  $\text{Mn}^{n+}$  и  $\text{Ce}^{n+}$  от общего количества Mn и Ce соответственно

Образец	$[\text{Mn}]/[\text{Ce} + \text{Zr}]$	$\text{Mn}^{2+}, \%$	$\text{Mn}^{3+}, \%$	$\text{Mn}^{4+}, \%$	$\text{Ce}^{3+}, \%$	$[\text{Mn}]/([\text{Ce} + \text{Zr}] \times x)$ в $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$
$\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	0.00	—	—	—	25	—
$\text{Mn}_{0.025}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	0.07	68	32	0	24	2.8
$\text{Mn}_{0.05}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	0.13	74	26	0	27	2.6
$\text{Mn}_{0.1}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	0.74	69	30	1	23	7.4
$\text{Mn}_{0.2}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	2.45	62	38	0	18	12.25
$\text{Mn}_{0.3}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	2.32	74	25	0	16	7.73

Прочерки означают отсутствие в составе катализатора соответствующих элементов.



**Рис. 7.** Спектры РФЭС  $\text{Ce}3d$  (а) и  $\text{Mn}2p$  (б) образцов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различным содержанием марганца.

соответственно [42, 44, 45]. Расщепление спектра уровней  $\text{Mn}3s$  для всех исследованных катализаторов составляет 5.6 эВ, что лежит между значениями, соответствующими катионам  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ . РФЭС анализ позволяет оценить долю катионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в образцах (табл. 4).

Видно, что во всех катализаторах на поверхности преимущественно находится  $\text{Mn}^{2+}$ , и при варьировании количества нанесенного марганца существенных изменений не наблюдается. Для оценки поверхностной концентрации в табл. 4 приведены значения  $[\text{Mn}]/[\text{Ce} + \text{Zr}]$  и значения,

нормированные на вводимый марганец  $x$  в образцах  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  —  $[\text{Mn}]/([\text{Ce} + \text{Zr}] \times x)$ . Рассчитанные величины изменяются от 0.07 до 2.45 и от 2.6 до 12.25 соответственно. Наибольшие значения  $[\text{Mn}]/([\text{Ce} + \text{Zr}] \times x)$  характерны для катализаторов  $\text{Mn}_{0.1}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$ — $\text{Mn}_{0.3}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$ , при этом при увеличении содержания марганца  $x$  от 0.2 до 0.3 наблюдается тенденция к снижению нормированной поверхностной концентрации марганца, что хорошо коррелирует с данными РФА, свидетельствующими о появлении кристаллических оксидов  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Сопоставление данных РФА, ТПВ- $\text{H}_2$ , ЭПР, РФЭС, РЭМ и каталитических испытаний образцов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  позволяет предположить, что при введении небольшого количества марганца, соответствующего мольному отношению  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.05$  ( $\leq 1.8$  мас.% Mn), происходит формирование твердых растворов на основе оксидов церия и циркония, обеспечивая рост каталитической активности в реакциях окисления СО и пропана по сравнению с чистым носителем. Согласно результатам РФЭС, дальнейшее увеличение содержания марганца до  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) = 0.1$  приводит к росту поверхностной концентрации Mn, что, по-видимому, свидетельствует об образовании на поверхности твердого раствора рентгеноаморфных высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$ , подвижный кислород которых, как известно [23], проявляет высокую активность в реакциях окисления. На это также указывает значительное усложнение профиля ТПВ- $\text{H}_2$  в области восстановления ионов марганца, а также возрастание количества слабосвязанного кислорода при отсутствии, согласно данным РФА, изменений в фазовом составе. Прирост количества кислородных вакансий в структуре оксида церия, наблюдаемый с помощью ЭПР, в совокупности с данными ТПВ- $\text{H}_2$  объясняет рост каталитической активности для образцов состава  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$  (до 3.6 мас.% Mn). Стабилизация активности при дальнейшем увеличении содержания марганца до мольного соотношения  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) = 0.3$  (10.8 мас.% Mn) может быть обусловлена появлением и последующим ростом в фазовом составе образцов количества окристаллизованных частиц  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и их агломерацией (табл. 1, рис. 6). Как известно, данные частицы существенно уступают по каталитической активности высокодисперсным частицам  $\text{MnO}_x$  и ионам марганца в структуре  $\text{CeO}_2$ . Возможно, по этой причине их вклад в активность образцов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  нивелирует-

ся. Таким образом, наблюдаемая зависимость каталитической активности образцов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  от содержания нанесенного марганца, вероятно, определяется в большей степени количеством марганца, вошедшего в структуру носителя, и присутствием высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$  на его поверхности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние количества марганца на структурные свойства нанесенных катализаторов состава  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  и их каталитическую активность в реакциях окисления СО и пропана. Установлено, что по мере повышения содержания марганца в составе катализатора до 3.6 мас.% (мольное отношение  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$ ) каталитическая активность  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  в обеих реакциях окисления растет, а при нанесении большего количества — меняется слабо. С помощью методов РФА, ТПВ- $\text{H}_2$ , ЭПР и РФЭС показано, что для образцов состава  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$  с повышением содержания марганца изменяются параметры решеток фаз носителя, возрастают количество слабосвязанного кислорода, поверхностное содержание марганца, а также количество кислородных вакансий в структуре оксида церия. Данные изменения свидетельствуют о вхождении марганца в структуру носителя, а также образовании высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$  на его поверхности, что объясняет наблюдаемый рост каталитической активности. Дальнейшее увеличение содержания нанесенного марганца сопровождается образованием и последующим ростом доли менее каталитически активной фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . При этом количество слабосвязанного кислорода и кислородных вакансий носителя существенно не изменяется, что, по всей видимости, обуславливает стабилизацию каталитической активности.

Таким образом, рост каталитической активности и последующая ее стабилизация, наблюдаемая для образцов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  при увеличении содержания нанесенного марганца, вероятно, определяются количеством марганца, вошедшего в структуру носителя при пропитке, а также присутствием высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$  на поверхности носителя.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

лиз данных РЭМ был проведен в рамках проекта FWUR-2024-0032.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”. ЭПР-исследования проведены с использованием оборудования Омского регионального ЦКП СО РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Everaert K., Baeyens J. // J. Hazard. Mater. 2004. V. 109. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.019>
2. Li W.B., Wang J.X., Gong H. // Catal. Today. 2010. V. 148. P. 81. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.007>
3. Yue B., Zhou R., Wang Y., Zheng X. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 5820. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.043>
4. Snytnikov P.V., Sobyannin V.A., Belyaev V.D., Tsyrunikov P.G., Shitova N.B., Shlyapin D.A. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 239. P. 149. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00382-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00382-4)
5. Liu Z., Zhou R., Zheng X. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 267. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.11.036>
6. Tang W., Wu X., Li D., Wang Z., Liu G., Liu H., Chen Y. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 2544. <https://doi.org/10.1039/c3ta13847j>
7. Pozan G.S. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 221—222. P. 124. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.022>
8. Shen B., Wang Y., Wang F., Liu T. // Chem. Eng. J. 2014. V. 236. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.085>
9. Li S., Zheng Z., Zhao Z., Wang Y., Yao Y., Liu Y., Zhang J., Zhang Z. // Molecules. 2022. V. 27. Art. 4863. <https://doi.org/10.3390/molecules27154863>
10. Frey K., Iablokov V., Sáfrán G., Osán J., Sajó I., Szukiewicz R., Chenakin S., Kruse N. // J. Catal. 2012. V. 287. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.014>
11. Zhong L., Fang Q., Li X., Li Q., Zhang C., Chen G. // Appl. Catal. A: Gen. 2019. V. 579. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.013>
12. Mobini S., Meshkani F., Rezaei M. // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 197. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.12.006>
13. Zhao G., Li J., Zhu W., Ma X., Guo Y., Liu Z., Yang Y. // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 10108. <https://doi.org/10.1039/c6nj02272c>
14. 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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.091>
15. Liu X., Lu J., Qian K., Huang W., Luo M. // J. Rare Earths. 2009. V. 27. P. 418. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60263-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60263-X)
16. Lu H.F., Zhou Y., Han W.F., Huang H.F., Chen Y.F. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 464—465. P. 101. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.036>
17. Nelson A.E., Schulz K.H. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 210. P. 206. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00157-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00157-0)
18. Terribile D., Tovarelli A., de Leitenburg C., Primavera A., Dolcetti G. // Catal. Today. 1999. V. 47. P. 133.
19. Afonassenko T.N., Glyzdova D.V., Yurpalov V.L., Kononova V.P., Rogov V.A., Gerasimov E.Y. // Materials. 2022. V. 15. P. 7553. <https://doi.org/10.3390/ma15217553>
20. Sun W., Li X., Mu J., Fan S., Yin Z., Wang X., Qin M., Tadé M., Liu S. // J. Colloid Interf. Sci. 2018. V. 531. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.050>
21. Azalim S., Franco M., Brahmi R., Giraudon J.M., Lamonier J.F. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 188. P. 422. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.135>
22. Rao T., Shen M., Jia L., Hao J., Wang J. // Catal. Commun. 2007. V. 8. P. 1743. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.01.036>
23. Hou Z., Feng J., Lin T., Zhang H., Zhou X., Chen Y. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 434. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.048>
24. Shen B., Zhang X., Ma H., Yao Y., Liu T. // J. Environ. Sci. 2013. V. 25. P. 791. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60109-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60109-0)
25. Tang X., Li Y., Huang X., Xu Y., Zhu H., Wang J., Shen W. // Appl. Catal. B: Environ. 2006. V. 62. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.004>
26. Scofield J.H. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. V. 8. № 2. P. 129.
27. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709.
28. Fairley N. CasaXPS. [www.casaxps.com](http://www.casaxps.com)
29. Цырульников П.Г., Сальников В.С., Дроздов В.А., Стукен С.А., Бубнов А.В., Григоров Е.И., Калинин А.В., Зайковский В.И. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 439.
30. Kaplin I.Y., Lokteva E.S., Golubina E.V., Shishova V.V., Maslakov K.I., Fionov A.V., Isaikina O.Y.,

- Lunin V.V. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 485. P. 432. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.206>
31. Venkataswamy P., Rao K.N., Jampaiah D., Reddy B.M. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 162. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.038>
  32. Huang X., Li L., Liu R., Li H., Lan L., Zhou W. // Catalysis. 2021. V. 11. № 9. Art. 1037. <https://doi.org/10.3390/catal11091037>
  33. Афонасенко Т.Н., Булавченко О.А., Гуляева Т.И., Цыбуля С.В., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 1. С. 127. (Afonasenko T.N., Bulavchenko O.A., Gulyaeva T.I., Tsybul'nykov P.G. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. P. 104. <https://doi.org/10.1134/S0023158418010019>)
  34. Yang M., Shen G., Wang Q., Deng K., Liu M., Chen Y., Gong Y., Wang Z. // Molecules. 2021. V. 26. Art. 6363. <https://doi.org/10.3390/molecules26216363>
  35. Martínez-Arias A., Fernández-García M., Belver C., Conesa J.C., Soria J. // Catal. Lett. 2000. V. 65. P. 197. <https://doi.org/10.1023/A:1019089910238>
  36. Silva-Calpa L. del R., Zonetti P.C., Rodrigues C.P., Alves O.C., Appel L.G., de Avillez R.R. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 425. P. 166. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.008>
  37. Anpo M., Costentin G., Giamello E., Laumon-Pernot H., Sojka Z. // J. Catal. 2021. V. 393. P. 259. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.011>
  38. Che M., Dyrek K., Louis C. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4526. <https://doi.org/10.1021/j100267a022>
  39. Borchert H., Frolova Y.V., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Trukhan S.N., Ivanov V.P., Paukshtis E.A., Bukhtiyarov V.I., Sadykov V.A. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 5728. <https://doi.org/10.1021/jp045828c>
  40. Christou S.Y., Álvarez-Galván M.C., Fierro J.L.G., Efsthathiou A.M. // Appl. Catal. B: Environ. 2011. V. 106. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.013>
  41. Han Y.F., Chen F., Zhong Z., Ramesh K., Chen L., Wijdjaja E. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 24450. <https://doi.org/10.1021/jp064941v>
  42. Castro V.D., Polzonetti G. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1989. V. 48. P. 117.
  43. Feng X., Cox D.F. // Surf. Sci. 2016. V. 645. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.10.041>
  44. Gómez L.E., Miró E.E., Boix A.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 5645. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.004>
  45. Bulavchenko O.A., Afonasenko T.N., Ivanchikova A.V., Murzin V.Y., Kremneva A.M., Saraev A.A., Kaichev V.V., Tsybul'nykov P.G. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 16518. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02379>

## $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ Catalysts for CO and Propane Oxidation: The Effect of Manganese Content

T. N. Afonasenko<sup>1, \*</sup>, D. V. Yurpalova<sup>1</sup>, V. L. Yurpalov<sup>2</sup>, V. P. Konovalova<sup>1</sup>, V. A. Rogov<sup>1</sup>,  
E. E. Aydaykov<sup>1, 3</sup>, A. N. Serkova<sup>1</sup>, and O. A. Bulavchenko<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>2</sup>Center of New Chemical Technologies, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,  
Neftezhavodskaya, 54, Omsk, 644040 Russia

<sup>3</sup>Synchrotron Radiation Facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS Nikolsky Prosp., 1,  
Kol'tsovo, 630559 Russia

\*e-mail: atnik@ihcp.ru

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

The effect of the content of supported manganese on the structural properties and activity in the oxidation reactions of CO and propane for the  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  catalysts prepared by the impregnation method has been studied. It was found that an increase in manganese content to 3.6% wt. (molar ratio  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$ ) leads to an increase in the catalytic activity of  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  in oxidation reactions. In the case of a higher manganese concentration, the activity changes slightly. According to the XRD, TPR- $\text{H}_2$ , XPS and EPR, an increase in the amount of supported manganese for samples with  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$  is accompanied by a change in the lattice constant of the support, an increase in the amount of weakly bound oxygen, as well as the quantity



of oxygen vacancies in the structure of cerium oxide. These changes are due to the incorporation of manganese into the structure of the support and the possible formation of highly dispersed particles of  $\text{MnO}_x$  on its surface which ensures an increase in catalytic activity. Stabilization of catalytic activity with a further increase in the amount of supported manganese correlates with a slight change in the amount of weakly bound oxygen and oxygen vacancies of the support due to the appearance and subsequent increase in the content of the less active  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  phase.

**Keywords:**  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  catalysts, CO oxidation, propane oxidation

## FUNDING

This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 21-73-10218. Analysis of SEM data was supported by FWUR-2024-0032 project.