КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2024, том 65, № 3, с. 302–316

УДК 544.478.02

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МАРГАНЦА ИЛИ МЕДИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CeO_2–SiO_2 В РЕАКЦИИ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ CO В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА (PROX-CO)

© 2024 г. И. Ю. Каплин[a], *, Е. Д. Болтков[a], Л. А. Ефименко[a], Е. С. Локтева[a], О. Я. Исайкина[a], К. И. Маслаков[a], А. О. Камаев[a], Е. В. Голубина[a]

[a]*ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: kaplinigormsu@gmail.com*

Поступила в редакцию 18.08.2024 г.
После доработки 20.09.2024 г.
Принята к публикации 23.09.2024 г.

Работа посвящена выявлению влияния добавок оксидов меди или марганца на каталитические свойства системы CeO_2–SiO_2 (CeSi), содержащей диоксид кремния в качестве текстурного промотора, в предпочтительном окислении монооксида углерода в избытке водорода (PROX-CO). Катализатор CeSi приготовлен осаждением из солей в присутствии темплата бромида цетилтриметиламмония, образцы 5 мас. % MnO_x/CeSi и 5 мас. % CuO_x/CeSi получены осаждением модификаторов из солей в присутствии карбоната калия на готовый носитель. Эффективность в катализе повышается в ряду CeSi < Mn/CeSi < Cu/CeSi. При 200°C средние по времени значения конверсии CO составляют 5, 19 и 78%, селективность образования CO_2 – 100, 65 и 59% соответственно. Катализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и температурно-программированного восстановления водородом. Высокая активность в PROX-CO связана с формированием высокодисперсных и легко восстанавливаемых частиц CuO_x, равномерно распределенных по CeSi, находящихся в тесном контакте с CeO_2 и содержащих адсорбционные центры Cu^+. Для менее активной системы Mn/CeSi характерно неравномерное распределение MnO_x на поверхности, низкое число контактов MnO_x–CeO_2 и малая способность MnO_x к восстановлению в низкотемпературном интервале (50–100°C).

Ключевые слова: PROX-CO, оксидные катализаторы, оксиды меди, оксиды марганца, оксид церия, диоксид кремния

DOI: 10.31857/S0453881124030038, **EDN:** RVWXBG

1. ВВЕДЕНИЕ

Перед мировым сообществом остро стоит проблема глобального изменения климата и общего ухудшения экологической ситуации. Сокращение объемов углеродсодержащих выбросов и уменьшение так называемого “углеродного следа” требует поиска экологически более безопасных энергоносителей и разработки эффективных и экономически выгодных технологий их получения. Перспективным энергоносителем, применение которого может в разы сократить опасные выбросы, является водород [1, 2]. Самые распространенные способы его производства – паровая конверсия метана или угля и электролиз воды. Паровая конверсия природного газа – наиболее экономически выгодный процесс, с помощью которого производится 80% всего водорода [3]. Однако полученный таким способом водород практически неизбежно содержит небольшие количества монооксида углерода. Присутствие CO приводит к отравлению поверхности платиновых анодов, используемых в топливных элементах с протонообменной мембраной [4]. По этой причине необходима эффективная технология очистки H_2 от малых примесей CO. Удалить следовые количества монооксида углерода можно путем его катали-

Сокращения и обозначения: рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и температурно-программированного восстановления водородом.

тического окисления; при этом следует по возможности избегать окисления водорода, поэтому такой процесс называют предпочтительным, или селективным окислением CO в присутствии водорода (preferential CO oxidation, PROX-CO). Он считается наиболее простым и эффективным способом удаления CO, позволяющим достигать концентраций не выше 10 ppm, что удовлетворяет требованиям к применению водорода в топливных элементах [4–7].

Одна из широко используемых групп катализаторов PROX-CO – системы на основе благородных металлов (Au, Pt, Pt/Fe, Pt/Ru, Pd), нанесенных на различные оксидные носители [4, 8, 9]. Но они имеют серьезные недостатки: высокую стоимость, подверженность отравлению поверхности за счет сильной адсорбции CO, а также низкую термическую стабильность [4]. Перспективными также считаются катализаторы на основе оксидов редкоземельных элементов с высокой подвижностью кислорода в решетке, которые, как правило, обладают заметно большей термической и химической устойчивостью, чем их аналоги, содержащие частицы благородных металлов. Важным компонентом катализаторов этой группы является диоксид церия CeO_2 [5, 6]. В зависимости от реакционных условий CeO_2 может относительно легко отдавать кислород из кристаллической структуры с образованием на поверхности анионных вакансий [10, 11]. Улучшение эффективности таких систем ведется по двум направлениям. Первое связано с изучением влияния добавления небольшого количества благородных металлов и других неоксидных промоторов (например, солей щелочных и щелочноземельных металлов) к CeO_2 или его смешанным оксидам [7, 8]. Второе – с разработкой чисто оксидных систем, в состав которых наряду с диоксидом церия и его производными входят оксиды *d*-металлов с переменной валентностью, предпочтительно CuO и MnO_x [5, 7, 12–14]. Здесь ключевую роль играет дисперсность активного компонента и его стабильность в процессе протекания каталитической реакции. В качестве перспективной структурирующей и текстурообразующей добавки можно рассматривать диоксид кремния [6, 15, 16].

Каталитические свойства получаемых композитов зависят от способа приготовления оксида кремния, метода его введения в каталитические системы и соотношения Ce : Si. Ранее мы показали [6], что добавление в состав катализатора диоксида кремния, формируемого в процессе гидролиза тетраэтоксисилана на стадии темплатного синтеза диоксида церия, с последующим нанесением меди на полученный носитель способствует высокой дисперсности диоксида церия и оксидов меди, а также приводит к росту количества межфазных контактов CuO_x–CeO_2, играющих ключевую роль в каталитических свойствах в PROX-CO. Катализаторы с соотношением Ce : Si = 4 проявили лучшие каталитические свойства в окислении CO по сравнению с системами с эквимолярным соотношением этих элементов.

Цель настоящего исследования состояла в сравнении эффективности модификации оксидами марганца и меди каталитической системы для реакции PROX-CO состава CeO_2–SiO_2, содержащей диоксид кремния в качестве текстурного промотора. Методика синтеза приготовленных в представленной работе катализаторов Cu/CeSi и Mn/CeSi отличалась от описанной в [6] более медленным введением раствора нитрата меди (или марганца), добавлением стадии длительного перемешивания суспензии после введения осадителя, а также уменьшением продолжительности прокаливания. Задача модификации методики синтеза катализаторов заключалась в улучшении их текстурных, структурных и каталитических свойств.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления немодифицированной двойной системы CeO_2–SiO_2 (далее обозначена как CeSi, мольное соотношение Ce : Si = = 4 : 1) к раствору темплата, бромида цетилтриметиламмония (CTAB, 99%, “BioChemica”, Германия), в дистиллированной воде прибавляли по каплям определенное количество раствора $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х. ч., “РЕАХИМ”, Россия) в воде, непрерывно перемешивали при комнатной температуре 2 ч, а затем выдерживали при 95°C в течение 48 ч. Образовавшийся продукт суспендировали в воде и медленно прикапывали раствор, полученный добавлением рассчитанного объема тетраэтоксисилана (ТЭОС, ч. д. а, “Sigma-Aldrich”, Германия) к 1 М раствору гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН, 25%-ный водный раствор, “Acros Organics”, США), перемешивали в течение 1.5 ч, затем состаривали при 90°C в течение 48 ч. Далее приготовленный материал сушили в муфельной печи в течение 3 ч при 200°C. Прокаливание проводили в атмосфере азота при 500°C в течение 4 ч (нагрев от 28 до 500°C – 4 ч), а после еще 4 ч на воздухе. Немодифицированная система описана ранее в нашей работе [6].

Тройные системы синтезировали осаждением модификатора на заранее приготовленный носитель CeSi. Водные растворы с рассчитанным количеством $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (98.5%, “Merck”, Германия) или $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (99%, “Merck”, Германия) добавляли по каплям к суспензии CeSi в 50 мл воды, поддерживая pH около 9–10 при помощи 0.5 M раствора K_2CO_3. Контроль pH осуществляли с использованием pH-метра pH 211 (“HANNA Inst.”, Германия). Смесь перемешивали в течение 2 ч, образовавшиеся осадки дополнительно выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч, отфильтровывали на бумажном фильтре, а затем 5 раз промывали водой порциями по 20 мл. Порошки сушили на воздухе при 75°C в сушильном шкафу в течение ночи, а затем прокаливали на воздухе при 450°C в течение 3 ч в муфельной печи. Образцы далее будут обозначены Cu/CeSi и Mn/CeSi. Расчетное содержание металлов составляло 5 мас. %.

Количество меди и марганца в катализаторах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Scientific iCE 3000 (“Thermo Fisher”, США) с использованием программного обеспечения SOLAAR. Навески катализаторов (около 10 мг) при кипячении растворяли в 5 мл царской водки. В случае Mn/CeSi дополнительно добавляли 0.6 мл 30%-ного раствора H_2O_2 для ускорения растворения. Рабочие растворы готовили в мерных колбах, объем которых подбирали так, чтобы концентрации соответствовали области линейной зависимости абсорбции от концентрации.

Изотермы адсорбции–десорбции N_2 регистрировали на приборе Autosorb 1 (“Quantachrome”, США). Перед проведением измерений образцы дегазировали в ячейке прибора в течение 3 ч при 200°C. Определение значений площади удельной поверхности (S_{BET}) проводили по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Для корректного учета вклада микро- и мезопор объем и средний размер пор рассчитывали методом функционала плотности по изотерме адсорбции азота. Обработку данных и расчеты выполняли с помощью пакета программ, входящих в комплектацию прибора.

Электронные микрофотографии катализаторов получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JCM-6000 Neoscope (“JEOL”, Япония), оснащенном приставкой для локального энергодисперсионного анализа (ЭДА).

Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеивания (КР-спектроскопия) проводили на приборе LabRAM HR 800 UV (“Horiba JobinYvon”, Япония) с использованием аргонового лазера с длиной волны 514 нм. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) регистрировали с помощью спектрометра Axis Ultra DLD (“Kratos Analytical”, Великобритания).

Дифрактограммы образцов регистрировали на порошковом дифрактометре Ultima IV (“Rigaku”, Япония), CuK_α-излучение, 1.5418 Å. Диапазон углов съемки 2θ составлял от 10° до 90° с шагом 0.02°. Анализ фазового состава проводили путем сравнения с данными библиотеки JCPDS PDF2 (база данных ICDD). Средний размер кристаллитов d (нм) оценивали по формуле Селякова–Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}, \qquad (1)$$

где K – постоянная Шеррера (в приближении кристаллитов сферической формы примерно составляет 0.90), λ – длина волны рентгеновского излучения (нм), β – ширина рефлекса на полувысоте (рад), θ – угол дифракции (рад).

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-H_2) осуществляли на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (“УНИСИТ”, Россия). Навеску катализатора (около 50 мг) загружали в кварцевый реактор, выдерживали при 150°C в течение 30 мин в потоке аргона (Марка “А”, ООО “ПГС-сервис”, Россия), после чего охлаждали до 30°C и вместо аргона начинали подавать смесь 5% H_2/Ar (техническая газовая смесь, “ПГС-сервис”, Россия) со скоростью 30 мл/мин. Исследование проводили в условиях линейного нагрева от 30 до 850°C со скоростью 10°C/мин. Изменение состава газовой смеси на выходе из реактора фиксировали с помощью детектора по теплопроводности. Количественный анализ поглощенного водорода выполняли на основании калибровочного коэффициента, заранее определенного по восстановлению NiO.

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449C Jupiter (“Netzsch”, Германия). Навеску образца нагревали от 40 до 900°C со скоростью 10°C/мин в газовом потоке, полученном смешиванием воздуха (80 мл/мин) и аргона (40 мл/мин). В ходе анализа регистрировали изменение массы и тепловые эффекты.

Каталитическую активность полученных образцов исследовали в реакции PROX-CO на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора УЛКат-1 (“УНИСИТ”, Россия). Навеску катализатора (150 мг, фракция 250-500 мкм) помещали в проточный стальной реактор (длина – 32 см, внутренний диаметр – 12 мм, внешний диаметр – 16 мм), после чего реактор с образцом устанавливали в трубчатую трехзонную печь, оснащенную термопарой. Испытания проводили в изотермическом режиме при температурах от 50 до 450°C с шагом 50°C, общее давление составляло 1 атм. Нагрев катализатора до каждой температуры производили со скоростью 10°C/мин в потоке N_2 (F = 20 мл/мин). Затем начинали каталитический эксперимент, подавая в реактор газовую смесь состава, об. %: 4.2 CO, 80 H_2, 3.2 O_2, 12.6 N_2. Общая скорость потока – 95 мл/мин. Каталитические испытания при различных значениях скорости потока реакционной смеси такого же состава осуществляли при температуре, соответствующей максимальному значению селективности образования CO_2 при высокой конверсии кислорода.

Газовую смесь на выходе из реактора анализировали на газовом хроматографе Кристалл-5000.2 (“Хроматэк”, Россия), оснащенном капиллярной колонкой Carboxen-1010 PLOT (“Supelco”, США, длина – 30 м, внутренний диаметр – 0.32 мм) и детектором по теплопроводности. Пробу реакционной смеси подавали в колонку с помощью шестиходового крана (объем петли – 10 мкл).

Величины конверсии реагентов и селективности по CO_2 рассчитывали на основании площадей хроматографических пиков (A), как показано ниже.

Конверсия CO:

$$X(\mathrm{CO}) = \frac{\left[A(\mathrm{CO})_{\mathrm{in}} - A(\mathrm{CO})_{\mathrm{out}} \times \frac{A(\mathrm{N_2})_{\mathrm{in}}}{A(\mathrm{N_2})_{\mathrm{out}}}\right] \times 100\%}{A(\mathrm{CO})_{\mathrm{in}}}. \quad (2)$$

Конверсия O_2:

$$X(\mathrm{O_2}) = \frac{\left[A(\mathrm{O_2})_{\mathrm{in}} - A(\mathrm{O_2})_{\mathrm{out}} \times \frac{A(\mathrm{N_2})_{\mathrm{in}}}{A(\mathrm{N_2})_{\mathrm{out}}}\right] \times 100\%}{A(\mathrm{O_2})_{\mathrm{in}}}. \quad (3)$$

Селективность образования CO_2 (оцененная по убыли CO):

$$S_1(\mathrm{CO_2}) = \frac{0.5 f(\mathrm{CO})}{f(\mathrm{O_2})} \times \times \frac{\left[A(\mathrm{CO})_{\mathrm{in}} - A(\mathrm{CO})_{\mathrm{out}} \times \frac{A(\mathrm{N_2})_{\mathrm{in}}}{A(\mathrm{N_2})_{\mathrm{out}}}\right] \times 100}{\mathrm{A}(\mathrm{O_2})_{\mathrm{in}} - \mathrm{A}(\mathrm{O_2})_{\mathrm{out}} \times \frac{\mathrm{A}(\mathrm{N_2})_{\mathrm{in}}}{\mathrm{A}(\mathrm{N_2})_{\mathrm{out}}}}. \quad (4)$$

Селективность образования CO_2 (оцененная по образованию CO_2):

$$S_2(\mathrm{CO_2}) = \frac{0.5 f(\mathrm{CO_2})}{f(\mathrm{O_2})} \times \times \frac{\left[A(\mathrm{CO_2})_{\mathrm{out}} \times \frac{A(\mathrm{N_2})_{\mathrm{in}}}{A(\mathrm{N_2})_{\mathrm{out}}}\right] \times 100}{A(\mathrm{O_2})_{\mathrm{in}} - A(\mathrm{O_2})_{\mathrm{out}} \times \frac{A(\mathrm{N_2})_{\mathrm{in}}}{A(\mathrm{N_2})_{\mathrm{out}}}}. \quad (5)$$

Нижние индексы “in” и “out” обозначают “перед входом в реактор” (значения получены при пропускании реакционной смеси в отсутствие катализатора в реакторе) и “после реактора” (результаты измерения в ходе каталитического эксперимента) соответственно; $f(O_2)$, f(CO) и $f(CO_2)$ – калибровочные факторы для кислорода, монооксида и диоксида углерода. Калибровочные факторы рассчитывали на основании хроматографического анализа двух калибровочных смесей (“ПГС-Сервис” (Москва)). Смесь 1, об. %: 30.20 CH_4, 4.81 H_2, 4.87 CO, 60.12 N_2; смесь 2, об. %: 14.90 O_2, 29.18 CO_2, 55.92 N_2.

Время контакта τ (г с л$^{-1}$) вычисляли по формуле:

$$\tau = \frac{W_{\mathrm{cat}}}{F_0}, \quad (6)$$

где W_{cat} – навеска катализатора (г), F_0 – общая объемная скорость потока (л/мин).

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Тестирование катализаторов в реакции PROX-CO

В ходе тестирования свойств приготовленных систем в реакции PROX-CO на базе экспериментальных данных построены графики

зависимостей конверсии монооксида углерода и кислорода, селективности по диоксиду углерода от температуры реакции и времени в потоке (рис. 1а–1е).

Немодифицированная система CeSi обеспечивает максимальную конверсию монооксида углерода $X(CO)_{max}$ = 27% при 350°C, причем 100%-ная конверсия кислорода при этой температуре не достигается ($X(O_2)$ = 62%) (рис. 1а). В случае CeSi можно заметить расхождение между рассчитанными величинами $S_1(CO_2)$ и $S_2(CO_2)$. Наблюдаемые отклонения вызваны высокой погрешностью вычисления селективности при очень низких значениях X(CO) и $X(O_2)$ либо протеканием побочной реакции коксообразования.

Модификация оксидами меди или марганца заметно улучшает каталитические свойства CeSi. Так, при 200°C величина $X(CO)_{max}$ составляет 10% в присутствии CeSi, 20% – Mn/CeSi и 78% – Cu/CeSi (рис. 1б и 1в). Следовательно, по эффективности катализаторы можно расположить в ряд Cu/CeSi > Mn/CeSi > CeSi. При повышении $T_{реакц}$ в присутствии всех катализаторов конверсия кислорода растет, а после достижения определенной температуры (200°C в случае Cu/CeSi, 300°C – Mn/CeSi и 400°C – CeSi) выходит на плато (примерно 95–96%).

Значения конверсии монооксида углерода в зависимости от $T_{реакц}$ проходят через максимум, соответствующий выходу конверсии кислорода на постоянные значения. При более высоких температурах происходит снижение этого показателя за счет протекания побочных процессов. Оптимальный температурный интервал работы, в котором катализатор показывает высокое соотношение конверсии CO и селективности образования CO_2, для системы Mn/CeSi составляет 250–350°C. В присутствии Cu/CeSi он сдвинут в область меньших температур (150–300°C).

Значения селективности $S_1(CO_2)$ и $S_2(CO_2)$ снижаются с повышением $T_{реакц}$. При относительно высоких температурах (>350°C) в присутствии образца Cu/CeSi наблюдается расхождение между рассчитанными величинами $S_1(CO_2)$ и $S_2(CO_2)$. Заметное повышение значений $S_1(CO_2)$, рассчитанных по убыли монооксида углерода, в интервале от 350–450°C можно объяснить протеканием побочных реакций.

Для изучения влияния времени контакта на каталитические свойства в отдельных опытах реакцию PROX-CO проводили в изотермическом режиме, варьируя общую скорость потока газовой смеси. В случае немодифицированной системы CeSi в эксперименте устанавливали температуру 250°C, а при тестировании тройных оксидных катализаторов – 200°C.

В присутствии системы CeSi (рис. 1г) величины конверсии монооксида углерода и кислорода непрерывно и монотонно возрастают с ростом времени контакта катализатора с реакционной смесью, при этом значения селективности по CO_2 снижаются.

При сравнении тройных систем видно, что наблюдаемое уменьшение конверсии кислорода и монооксида углерода при увеличении скорости потока более значительное в присутствии Mn/CeSi (рис. 1д). При низких скоростях потока реакционной смеси (т.е. при высоких временах контакта) рост конверсии CO и O_2 замедляется, что, возможно, свидетельствует о повышении вклада диффузионных процессов. Каталитические характеристики образца, модифицированного оксидом меди, в меньшей степени зависят от времени контакта (рис. 1е): X(CO) немного возрастает при его увеличении, а $X(O_2)$ и селективность практически не меняются. Следовательно, скорость реакции на поверхности Cu/CeSi достаточно высока для того, чтобы режим протекания реакции не зависел от времени контакта.

3.2. Физико-химические свойства катализаторов

Для выявления причин наблюдаемых различий в каталитических свойствах образцов были проведены исследования с привлечением комплекса физико-химических методов. В табл. 1 приведены результаты для образца CeSi, описанные ранее в работе [6], и для приготовленных в настоящей работе тройных систем Cu/CeSi и Mn/CeSi.

Дифрактограммы всех образцов (рис. 2) содержат хорошо выраженные рефлексы, характерные для фазы диоксида церия кубической структуры кристаллического типа флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, PDF №00-001-0800). Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Селякова–Шеррера, очень близкий для всех приготовленных систем, однако для модифицированных образцов значения оказались немного ниже, чем для CeSi (табл. 1). Большая интенсивность рефлексов на дифрактограмме немодифицированной системы связана с повышенный долей диоксида церия в данном образце. Оксиды марганца, меди и кремния

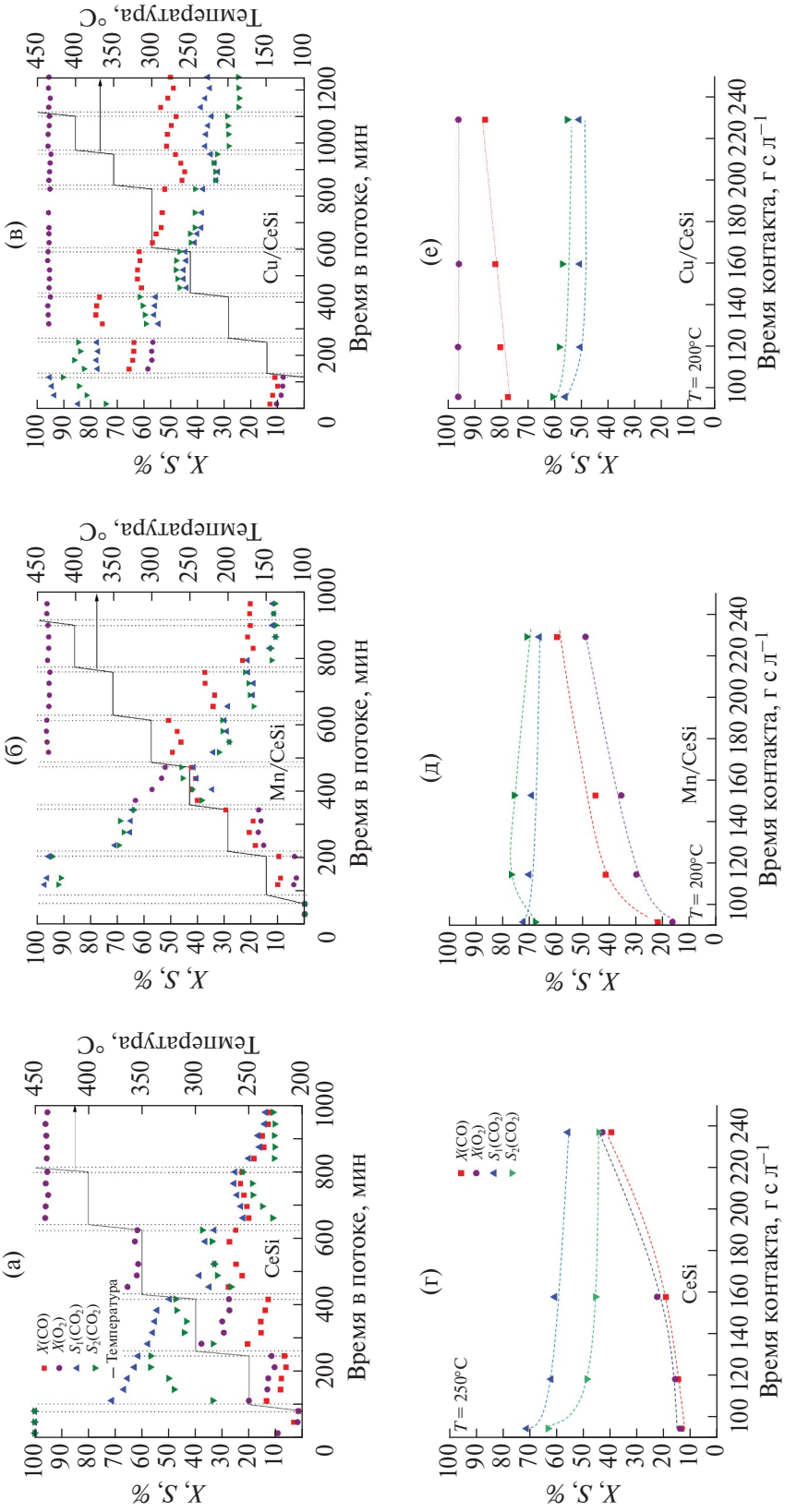

Рис. 1. Зависимости конверсии моноксида углерода (X(CO)) и кислорода ($X(O_2)$), селективности по диоксиду углерода, рассчитанной по убыли CO ($S_1(CO_2)$) и по образованию CO_2 ($S_2(CO_2)$), от температуры реакции и времени в потоке реакционной смеси (а–в) и времени контакта (г–е) в присутствии образцов CeSi (а, г), Mn/CeSi (б, д) и Cu/CeSi (в, е).

Таблица 1. Основные характеристики полученных катализаторов

Образец	Содержание Cu или Mn по результатам ААС, мас. %	Средний размер кристаллитов по данным РФА, нм	Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$, м²/г	Отношение Ce : Si, моль/моль		Содержание Cu или Mn, мас. %		O_v/F_{2g} по данным КРС	Доля Ce в различных степенях окисления по данным РФЭС, %		Доля Cu или Mn в различных степенях окисления из анализа РФЭ-спектров высокого разрешения, %					
				СЭМ–ЭДА	РФЭС	СЭМ–ЭДА	РФЭС		Ce^{4+}	Ce^{3+}	Cu2*p*			Mn2*p*/Mn3*s*		
											Cu^{+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}
CeSi*	–	7.5 ± 0.2	135 ± 15	7.1	6	–		0.04	95	5	–					
Cu/CeSi	4.6	7.0 ± 0.2	90 ± 9	7.7	3.5	4.6	7.1	0.06	99	1	10	90	–			
Mn/CeSi	5.3	7.0 ± 0.2	100 ± 10	7.9	4.7	4.7	5.6	0.12	100	0	–		30/20	62/72	8/8	

*Приведены данные для образца, приготовленного в работе [6].

Прочерки означают, что соответствующий элемент в образце отсутствует.

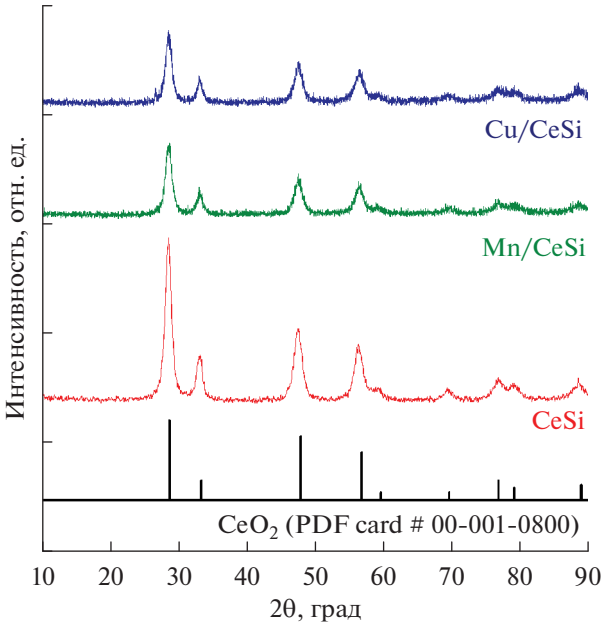

Рис. 2. Порошковые дифрактограммы свежеприготовленных образцов CeSi, Cu/CeSi и Mn/CeSi.

рентгеноаморфны или имеют очень высокую дисперсность, поскольку соответствующие этим фазам пики отсутствуют на дифрактограммах.

Удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ из данных адсорбции азота, с учетом погрешности определения совпадает для Cu/CeSi и Mn/CeSi (табл. 1), но ее величина меньше, чем для немодифицированного носителя. Незначительное снижение S_{BET}, вероятно, связано с блокированием устьев небольшой части пор носителя после нанесения модификатора.

На рис. 3а и 3в представлены микрофотографии катализаторов Mn/CeSi и Cu/CeSi, полученные методом СЭМ при одинаковом увеличении. Видно, что оба образца содержат крупные частицы неопределенной формы с размером в широком интервале 5–150 мкм. Вычисленное из данных СЭМ–ЭДА мольное соотношение Ce : Si больше расчетного. Это

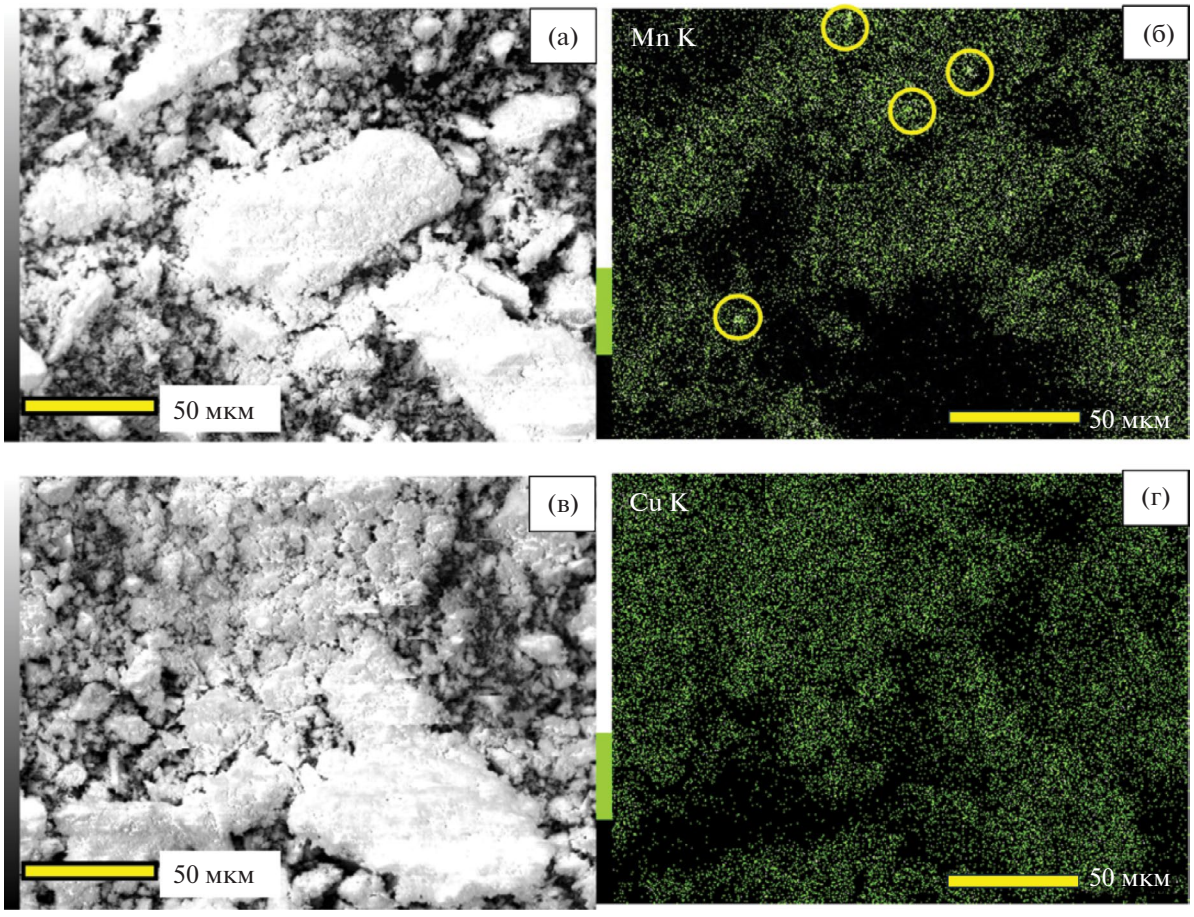

Рис. 3. Микрофотографии СЭМ (а, в) и полученные методом ЭДА карты распределения марганца (б) и меди (г) на поверхности катализаторов Mn/CeSi (а, б) и Cu/CeSi (в, д).

можно объяснить протеканием фазовых сегрегационных процессов при прокаливании.

Содержание Mn и Cu в образцах, найденное методом ААС, близко к расчетному (табл. 1), однако для марганца оно несколько выше теоретического, а меди несколько ниже. Сопоставление полученных результатов с данными СЭМ–ЭДА о составе поверхности позволяет сделать вывод о распределении элементов. Так, массовая доля Cu в поверхностных и приповерхностных слоях совпадает с величиной, найденной методом ААС (табл. 1). Таким образом, медь равномерно распределена по всему объему образца. Анализ карт ЭДА для меди подтверждает равномерность ее распределения (рис. 3г) и указывает на отсутствие крупных частиц оксида меди.

В случае Mn/CeSi содержание Mn на поверхности, определенное методом СЭМ–ЭДА, меньше общего объемного содержания. Кроме того, на карте распределения для Mn/CeSi присутствуют локальные зоны скопления марганца (некоторые из них отмечены кружками на рис. 3б). Это говорит о том, что активный металл распределен на поверхности данной системы неравномерно. Результаты СЭМ–ЭДА могут свидетельствовать о присутствии более крупных частиц оксидов марганца, т.е. дисперсность оксидов марганца, возможно, несколько ниже, чем дисперсность оксидов меди. Однако в связи с отсутствием соответствующих фаз на дифрактограмме Mn/CeSi можно предположить, что эти частицы имеют аморфную природу.

Определенные с помощью РФЭС и ЭДА мольные соотношения Ce : Si для каждого образца заметно различаются (табл. 1) в силу локальности метода ЭДА, а также малой глубины выхода фотоэлектронов в методе РФЭС. После нанесения меди соотношение Ce : Si снижается сильнее, чем после введения в состав системы марганца. Одной из причин может быть разная степень покрытия поверхности при нанесении разных оксидов. Более равномерное заполнение приводит к большему покрытию поверхности и снижению соотношения Ce : Si, что согласуется с картами распределения элементов, полученными методом СЭМ–ЭДА.

Известно, что в ходе исследования методом РФЭС в условиях вакуума возможно частичное восстановление компонентов катализатора [17, 18], т. е. содержание восстановленных форм металлов может быть завышено по сравнению с наблюдаемым до регистрации РФЭ-спектров. Тем не менее при одинаковых условиях эксперимента и времени съемки результаты РФЭС позволяют судить о содержании Mn, Cu и Ce в различных степенях окисления.

В спектрах высокого разрешения Ce3*d* (в статье не представлены) наблюдается линия с энергией связи 916.5 эВ, которая характерна только для спектров Ce^{4+} [6, 19, 20]. В табл. 1 приведены рассчитанные из данных РФЭС доли церия в степенях окисления +3 и +4 от их общего количества. Видно, что на поверхности всех образцов в условиях анализа присутствует в основном Ce^{4+}.

Наличие частично восстановленных форм марганца и меди может улучшать каталитические свойства образцов, поскольку это наиболее активные центры адсорбции молекул CO [21]. Из данных табл. 1 следует, что медь на поверхности Cu/CeSi в основном находится в форме Cu^{2+}, доля Cu^{+} составляет лишь 10%. Марганец на поверхности Mn/CeSi обнаружен в трех различных степенях окисления, причем наибольшая часть приходится на Mn^{3+}, и, таким образом, можно предположить, что он присутствует в виде различных кислородсодержащих соединений, в том числе оксидов (Mn_3O_4, MnO_2 и др.).

КР-спектры исследуемых катализаторов представлены на рис. 4. Полоса при 456–466 $см^{-1}$ соответствует трехкратно выраженному колебанию F_{2g} в решетке CeO_2 [22]. Одинаковая ширина этой полосы говорит о близком размере кристаллитов диоксида церия в обеих модифицированных системах, что подтверждает оценку по формуле Селякова–Шеррера.

Модификация оксидами марганца ведет к слабому смещению полосы F_{2g} (на 3 $см^{-1}$) в красную область. В литературе это связывают с частичным восстановлением церия. Присутствие ионов Ce^{3+}, имеющих бóльший размер (1.04 Å) по сравнению с Ce^{4+} (0.97 Å), вызывает увеличение среднего параметра кристаллической решетки [23, 24]. Такое несущественный сдвиг положения моды F_{2g} свидетельствует об отсутствии значимых изменений в структуре носителя после нанесения MnO_x.

В КР-спектре Cu/CeSi линия F_{2g}, наоборот, сильнее смещена в синюю область (на 7 $см^{-1}$) по сравнению со спектром немодифицированного образца. Этот эффект может быть обусловлен рассеянием фононов на дефектах (кислородных вакансиях, границах зерен), а также изменением концентрации кислородных вакансий при встраивании меди в кристаллическую решетку диоксида церия [25–27]. Указанное изменение

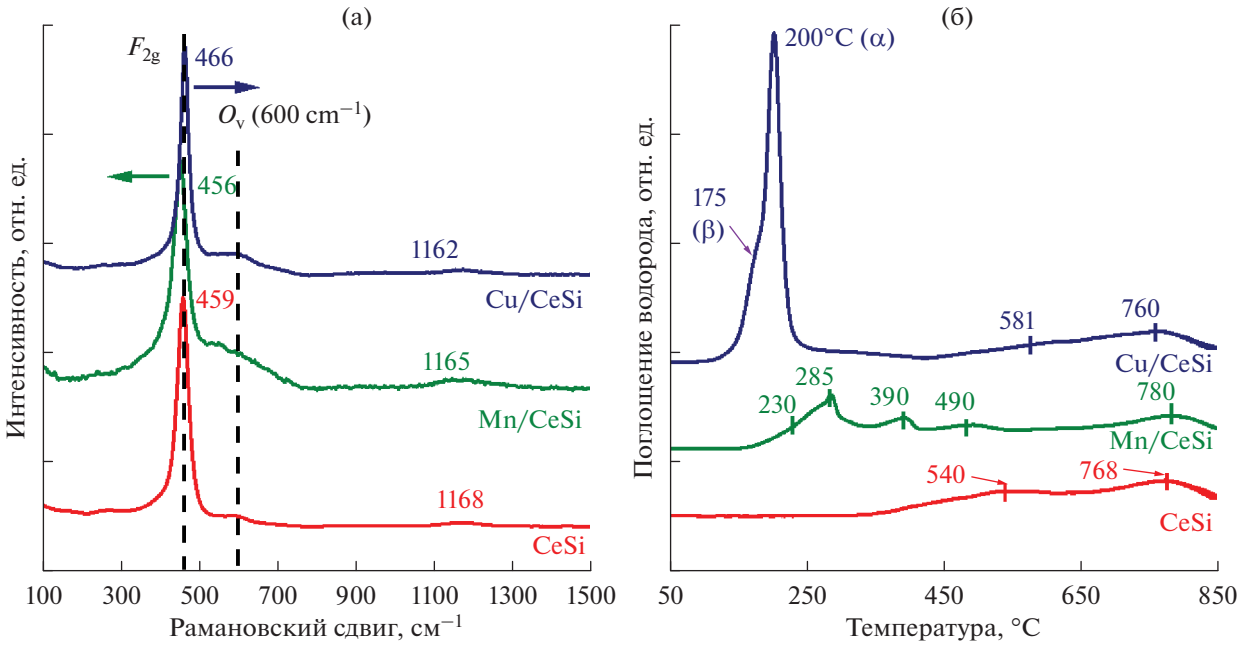

Рис. 4. КР-спектры (а) и ТПВ-H_2 профили (б) образцов CeSi, Cu/CeSi и Mn/CeSi.

чаще всего наблюдали при внедрении в кубическую решетку CeO_2 ионов меньшего размера, чем Ce^{4+} (0.97 Å), в рассматриваемом случае – Cu^{2+} (0.57 Å) [28]. Таким образом, система Cu/CeSi характеризуется более тесным взаимодействием между CuO_x и носителем CeO_2–SiO_2 по сравнению с Mn/CeSi, а также более равномерным распределением активного компонента, меди, в образце. Это согласуется с данными СЭМ–ЭДА.

В КР-спектрах всех образцов присутствует малоинтенсивный пик около 600 см$^{-1}$. Его можно отнести к колебаниям вблизи кислородных вакансий в кристаллической решетке диоксида церия (невырожденная продольная оптическая мода, O_v) [25]. Отношение интенсивностей линий O_v/F_{2g}, рассчитанное по данным КР (табл. 1), невелико и незначительно различается для систем CeSi и Cu/CeSi, но возрастает в три раза при модификации CeSi марганцем. Согласно литературным данным, такое увеличение отношения O_v/F_{2g} может быть вызвано ростом концентрации кислородных вакансий: либо образовавшихся в результате миграции кислорода решетки в октаэдрические междоузлия (дефекты Френкеля), либо нестехиометрических кислородных вакансий в CeO_2, возникших в результате восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} [26, 29]. Однако, как отмечено выше, в КР-спектре образца Mn/CeSi не происходит заметного смещения линии F_{2g}, то есть марганец практически не встраивается в структуру диоксида церия. Форму линии и ее повышенную интенсивность в интервале 500–700 см$^{-1}$ можно объяснить возможным перекрыванием линии моды O_v с линиями при 650–660 см$^{-1}$, связанными с симметричными валентными колебаниями A_{1g} связей Mn–O в октаэдрических единицах MnO_6 структуры шпинели Mn_3O_4 гаусманита или тетрагонального пиролюзита MnO_2 [30, 31]. Также возможен вклад линий в области 530–580 см$^{-1}$, которые относятся к колебаниям в кубической структуре манганозита MnO [32]. Присутствие различных фаз оксидов марганца подтверждается результатами РФЭС.

Линия с максимумом при 1162–1168 см$^{-1}$ (в зависимости от состава образца) представляет собой обертон моды, которая не активна в КР-спектре [28, 33].

Способность к восстановлению поверхности и объема образцов исследовали методом ТПВ-H_2 (рис. 4б). Профиль ТПВ-H_2 CeSi содержит широкий пик поглощения водорода при 500–550°C, который можно отнести к восстановлению поверхностного Ce^{4+} до Ce^{3+}, и интенсивный широкий пик с максимумом около 768°C, связанный с восстановлением оксида церия в объеме [34, 35]. В исследованном температурном интервале SiO_2 не восстанавливается [36].

В профиле ТПВ-H_2 образца Cu/CeSi дополнительно присутствует высокоинтенсивный пик поглощения водорода при 200°C с плечом в области низких температур (175°C). Появление этих

пиков восстановления, которые отсутствовали в профиле CeSi, обусловлено восстановлением CuO_x. Низкотемпературное плечо характеризует восстановление высокодисперсных форм CuO_x. Так, в [5] отмечалось, что высокодисперсные частицы восстанавливаются уже при температурах около 160°C. Пик поглощения водорода при 200°C соответствует восстановлению основной части оксидов меди [5, 6]. Тот факт, что практически весь содержащийся в образце оксид меди восстанавливается в одном температурном интервале, свидетельствует о приблизительно одинаковом размере этих частиц, что согласуется с результатами СЭМ–ЭДА. Дополнительное увеличение интенсивности пика при 230°C вероятно вызвано поглощением водорода в ходе восстановления ионов Ce^{4+} на поверхности до Ce^{3+}. В литературе имеются данные, что в этом температурном интервале может происходить восстановление активного кислорода поверхности, образовавшегося на границе контакта Cu–[O_x]–Ce [5]. Ранее для систем Cu/CeSi с различным соотношением Ce : Si нами было показано: высокодисперсные формы оксида меди, контактирующие с оксидом с повышенной кислородной емкостью, активно участвуют в процессе электронного перехода $Cu^{2+} + Ce^{3+} \rightleftharpoons Cu^{+} + Ce^{4+}$, что способствует эффективному протеканию реакции окисления CO [6].

Добавление MnO_x также сильно меняет форму профиля ТПВ-H_2 по сравнению с CeSi. Интенсивность регистрируемых сигналов заметно ниже в сравнении с профилем Cu/CeSi. Меньшее поглощение водорода в случае Mn/CeSi свидетельствует о том, что только часть оксидов марганца восстанавливается в ходе ТПВ-H_2. Также необходимо отметить, что восстановление начинается в более высокотемпературной области, чем в случае Cu/CeSi. Однозначное установление природы пиков поглощения водорода для Mn/CeSi затруднено, поскольку положение пиков зависит как от электронного состояния модификатора, так и от размеров частиц, кристалличности фаз оксидов марганца и природы фазы, с которой они контактируют (CeO_2 или SiO_2) [37, 38]. Отсутствие сигнала в области 200°C свидетельствует об отсутствии на поверхности частиц, которые возникают вследствие взаимодействия модификатора с CeO_2, как это наблюдали в случае Cu/CeSi. Можно предположить, что низкотемпературное плечо при 230°C в профиле Mn/CeSi связано с восстановлением расположенных на поверхности оксидов MnO_2/Mn_2O_3 до Mn_3O_4. В диапазоне средних температур пики с максимумами при 285 и 390°C, вероятно, характеризуют восстановление более крупных кристаллитов Mn_2O_3 до Mn_3O_4 в объеме образца, тогда как появление пиков поглощения водорода при 450–550°C обусловлено восстановлением Mn_3O_4 до MnO или превращением поверхностных ионов Ce^{4+} в Ce^{3+} [37, 39, 40]. Высокотемпературный пик, указывающий на восстановление Ce^{4+} в объеме более крупных частиц, появляется в профиле системы Mn/CeSi при более высокой температуре по сравнению с профилями CeSi и Cu/CeSi. По-видимому, в образце Mn/CeSi подвижность кислорода в объеме структуры CeO_2 невысокая.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам каталитических испытаний, по эффективности катализаторы можно расположить в ряд: Cu/CeSi > Mn/CeSi > CeSi. Наиболее эффективным оказался Cu/CeSi, в присутствии которого конверсия составила около 60% уже при 150°C. Образец CeSi в низкотемпературном интервале (100–200°C) малоактивен, конверсия выше 10% достигается только при 250°C. По данным ТПВ-H_2, восстановление поверхностных слоев CeSi начинается лишь при $T > 300$°C, когда на поверхности образуется достаточное число кислородных вакансий и ненасыщенных центров Ce^{3+}. В результате максимальная конверсия моноксида углерода (27%) на этом катализаторе наблюдается при $T_{\text{реакц}} = 350$°C, а при более высоких температурах значение X(CO) снижается за счет сильного восстановления водородом поверхности и более глубоких слоев CeO_2 с образованием воды. На рис. 1а видна большая разница между величинами $S_1(CO_2)$ и $S_2(CO_2)$, особенно в первые минуты контакта катализатора с реакционной смесью на изотермических участках кинетических кривых при 250 и 300°C. По-видимому, при этих температурах CO_2, образующийся в ходе окисления монооксида углерода, плохо десорбируется с поверхности, что и приводит к более низким значениям селективности $S_2(CO_2)$, рассчитанной по образованию продукта, в начале реакции. Постепенно концентрация CO_2 в выходящем потоке возрастает, и $S_2(CO_2)$ повышается. Величина селективности $S_1(CO_2)$, вычисленная по убыли CO, монотонно падает со временем, повторяя временные зависимости конверсий CO и O_2. Расхождение в значениях $S_1(CO_2)$ и $S_2(CO_2)$ при более высоких температурах (400 и 450°C), когда достигается максимальная и постоянная во времени конверсия кислорода, может быть вызвано протеканием

побочной реакции коксообразования. Небольшие количества формирующихся коксовых отложений в процессе реакции окисляются при контакте с кислородом газовой смеси, что приводит к повышению $S_2(CO_2)$ со временем.

Катализатор Mn/CeSi начинает работать уже при 150°C, а максимальные значения конверсии CO (48%) и O_2 (96%) зафиксированы при 300°C, причем селективность образования CO_2 при этой температуре составляет около 30%. Важно отметить, что для системы Mn/CeSi не наблюдается существенных различий между значениями $S_1(CO_2)$ и $S_2(CO_2)$. Вероятно, при низких температурах различные ионы марганца на поверхности играют роль центров активации CO, при этом образующиеся в реакции молекулы CO_2 достаточно легко десорбируются в газовую фазу. При относительно высоких температурах присутствие марганца подавляет образование углерода на поверхности катализатора за счет собственной каталитической активности оксидов марганца в окислении сажи [41]. Интересно, что при 250°C значение конверсии кислорода со временем резко падает, в то время как конверсия CO даже немного повышается. По данным ТПВ-H_2 при 230–250°C начинается активное парциальное восстановление поверхностных ионов Mn^{4+}. Вероятно, именно в этом температурном интервале активно протекают окислительно-восстановительные процессы на поверхности $Mn^{4+} + Ce^{3+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + Ce^{4+}$, которые усиливают адсорбцию CO и активно вовлекают в реакцию его окисления решеточный кислород на поверхности катализатора [42]. При 300°C, вероятно, достигается наибольшая подвижность кислорода. Однако из-за высокой степени агломерации оксидных частиц марганца и небольшого числа контактов MnO_x–CeO_2 конверсия CO не превышает 50%. Наличие локальных участков концентрации марганца на поверхности подтверждается результатами СЭМ–ЭДА. Нанесенный модификатор MnO_x практически не взаимодействует с поверхностью носителя, на что указывает несущественное смещение моды F_{2g} в КР-спектре MnO_x/CeSi. Также, хотя по данным ТПВ-H_2 восстановление поверхностных ионов Ce^{4+} немного сдвигается в низкотемпературную область, заметно смещение пика восстановления объемного CeO_2 в высокотемпературную область, а общее поглощение водорода относительно низкое.

Система Cu/CeSi проявляет наилучшие каталитические свойства: максимальная конверсия монооксида углерода (78%) и кислорода (96%) достигается уже при 200°C; значения селективности $S_1(CO_2)$ и $S_2(CO_2)$ при этой температуре, рассчитанные по расходованию CO и по образованию CO_2 соответственно, практически совпадают и составляют 55–60%. При 150°C и при высоких температурах (>350°C) можно заметить расхождение между этими величинами. Наблюдаемые отклонения в низкотемпературной области вызваны высокой погрешностью вычисления селективности при очень низких $X(CO)$ и $X(O_2)$. Заметное превышение значений $S_1(CO_2)$, рассчитанных по убыли монооксида углерода, в интервале 350–450°C можно объяснить протеканием побочной реакции коксообразования. Отложение частиц сажи приводит к ошибке в оценке материального баланса по углероду, при расчете которого учитывали только газообразные реагенты и продукты реакции. Методом ДТА мы определили количество углеродных отложений, образовавшихся в течение 1250 мин эксперимента на катализаторе Cu/CeSi. Оно составляет 6.5 мас. %. С учетом этого продукта материальный баланс по углероду сходится с высокой точностью. Присутствие различных форм окисленной меди, их высокая дисперсность, а также повышенная концентрация и стабильность активных адсорбционных центров Cu^+ оказывают существенное влияние на каталитические свойства в PROX-CO [43, 44]. Согласно данным РФЭС, образец Cu/CeSi в невосстановленной форме содержит на поверхности около 10% Cu^+. Низкотемпературное плечо при 175°C наиболее интенсивного пика в профиле ТПВ-H_2 подтверждает наличие высокодисперсных форм оксида меди, взаимодействующих с частицами диоксида церия. Взаимодействие между оксидными компонентами в Cu/CeSi подтверждается результатами КР-спектроскопии: заметное смещение линии моды F_{2g} в синюю область при модификации медью может указывать на частичное встраивание ионов Cu^{2+} в решетку диоксида церия. Кроме того, результаты СЭМ–ЭДА свидетельствуют о равномерном распределении меди на поверхности. Нейтральная или кислая среды благоприятствуют образованию отрицательно заряженных поверхностных групп Si–OH на поверхности кремнезема, которые действуют как активные центры связывания меди [44]. В нашем случае влияние кислого раствора нитрата меди на стадии нанесения–осаждения и дальнейшее медленное повышение pH добавлением карбоната калия, вероятно, привело к равномерному перераспределению церия и меди на поверхности и в объеме системы [6]. Скорее всего, ионы

марганца не проявляют такого сродства к гидратированной поверхности диоксида кремния, что и является причиной того, что Mn распределен по ней менее равномерно.

Известно, что центры Cu^0 способствуют протеканию побочной реакции окисления водорода [44]. По данным ТПВ-H_2, при температуре 200°C наблюдается максимум наиболее интенсивного пика, т.е. происходит восстановление меди до металлической. Появление в образце Cu^0 приводит к резкому снижению конверсии CO и селективности образования CO_2 при температурах выше 200°C.

Необходимо отметить, что модификация методики приготовления образца Cu/CeSi в настоящей работе по сравнению с описанной ранее в [6] обеспечила повышение конверсии CO и кислорода по сравнению с его аналогом. При 200°C и тех же условиях проведения каталитических испытаний в случае Cu/CeSi средние величины $X(CO)$ и $X(O_2)$ составили 78 и 96%, что превышает полученные в [6] значения – 58 и 81% соответственно. Однако селективность образования CO_2 снизилась с 72% в [6] до 59% в настоящей работе.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе установлено, что добавление оксидов марганца или меди приводит к улучшению каталитических свойств CeO_2–SiO_2 в PROX-CO. Наилучшие каталитические свойства продемонстрировала система Cu/CeSi: на поверхности CeSi образуются высокодисперсные и относительно легко восстанавливаемые кластеры CuO_x, находящиеся в тесном контакте с частицами CeO_2 и содержащие адсорбционные центры Cu^+. Напротив, для системы Mn/CeSi характерны меньшая дисперсность модификатора, неравномерное распределение марганца на поверхности, малое число контактов MnO_x–CeO_2 и низкая степень восстановления MnO_x в низкотемпературном интервале (50–100°C). Поэтому такой катализатор менее эффективен по сравнению с Cu/CeSi, однако значительно превосходит по своим каталитическим свойствам CeSi.

Модификация метода синтеза Cu/CeSi по сравнению с описанным в работе [6] обеспечила повышение конверсии CO и кислорода, при этом селективность образования CO_2 несколько снизилась. Поэтому представляется перспективным продолжать исследования, направленные на оптимизацию условий приготовления CeSi, Cu/CeSi и Mn/CeSi.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А21-121011990019-4 с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ (РФЭС).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

И.Ю. Каплин — концепция работы, написание и редактирование рукописи, синтез образцов, исследование каталитической активности и стабильности, интерпретация результатов; Е.Д. Болтков — синтез образцов, исследование каталитической активности; Л.А. Ефименко — синтез образцов, исследование каталитической активности; Е.С. Локтева — формирование направления исследований, написание и редактирование рукописи, интерпретация результатов физико-химических исследований; О.Я. Исайкина — проведение исследований методом КР спектроскопии и интерпретация результатов; К.И. Маслаков — проведение исследований методом РФЭС и интерпретация результатов; А.О. Камаев – проведение исследований методом РФА; Е.В. Голубина — написание и редактирование рукописи, интерпретация результатов физико-химических исследований.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Каплин Игорь Юрьевич, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5091-6290

Болтков Евгений Дмитриевич, студент

Ефименко Леонид Андреевич, студент

Локтева Екатерина Сергеевна, д.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3510-4822

Исайкина Оксана Яковлевна, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4165-6562

Маслаков Константин Игоревич, к.ф-м.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0672-2683

Камаев Алексей Олегович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6648-0647

Голубина Елена Владимировна, д.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1040-1428

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hassan Q., Sameen A.Z., Salman H.M., Jaszczur M., Al-Jiboory A.K.* // J. Energy Storage. 2023. V. 72. P. 108404.
2. *Rolo I., Costa V.A.F., Brito F.P.* // Energies. 2023. V. 17. № 1. P. 180.
3. *Hjeij D., Biçer Y., Koç M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 8. P. 4977.
4. *Wang K., Men Y., Liu W., Zhang J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 64. P. 25100.
5. *Lu J., Wang J., Zou Q., He D., Zhang L., Xu Z., He S., Luo Y.* // ACS Catal. 2019. V. 9. № 3. P. 2177.
6. *Kaplin I.Y., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Tikhonov A.V., Kharlanov A.N., Fionov A.V., Kamaev A.O., Isaikina O.Y., Maksimov S.V., Golubina E.V.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 594. P. 153473.
7. *Davó-Quiñonero A., Bailón-García E., López-Rodríguez S., Juan-Juan J., Lozano-Castelló D., García-Melchor M., Herrera F.C., Pellegrin E., Escudero C., Bueno-López A.* // ACS Catal. 2020. V. 10. № 11. P. 6532.
8. *Chen Y., Lin J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 64. P. 24788.
9. *Sahebdelfar S., Ravanchi M.T.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V.48. № 64. P. 24709.
10. *Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 10. P. 5987.
11. *Konsolakis M.* // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 198. P. 49.
12. *Ayastuy J.L., Gurbani A., González-Marcos M.P., Gutiérrez-Ortiz M.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. № 3. P. 1232.
13. *Guo X., Li J., Zhou R.* // Fuel. 2016. V. 163. P. 56.
14. *Maciel C.G., Silva T.D.F., Hirooka M.I., Belgacem M.N., Assaf J.M.* // Fuel. 2012. V. 97. P. 245.
15. *Tang C., Sun J., Yao X., Cao Y., Liu L., Ge C., Gao F., Dong L.* // Appl. Catal. B: Environ. 2014. V. 146. P. 201.
16. *Golubina E.V., Kaplin I.Y., Gorodnova A.V., Lokteva E.S., Isaikina O.Y., Maslakov K.I.* // Molecules. 2022. V. 27. № 18. P. 6095.
17. *Galtayries A., Sporken R., Riga J., Blanchard G., Caudano R.* // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1998. V. 88–91. P. 951.
18. *Lee S.Y., Mettlach N., Nguyen N., Sun Y.M., White J.M.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 206. № 1–4. P. 102.
19. *Abi-aad E., Bechara R., Grimblot J., Aboukais A.* // Chem. Mater. 1993. V. 5. № 6. P. 793.
20. *Mullins D.R., Overbury S.H., Huntley D.R.* // Surf. Sci. 1998. V. 409. № 2. P. 307.
21. *Royer S., Duprez D.* // ChemCatChem. 2011. V. 3. № 1. P. 24.
22. *Wan J., Tao F., Shi Y., Shi Z., Liu Y., Wu G., Kan J., Zhou R.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 433. № 3. P. 133.
23. *Schmitt R., Nenning A., Kraynis O., Korobko R., Frenkel A.I., Lubomirsky I., Haile S.M., Rupp J.L.M.* // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. № 2. P. 554.
24. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1969. V. 25. № 5. P. 925.
25. *McBride J.R., Hass K.C., Poindexter B.D., Weber W.H.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 4. P. 2435.
26. *Kainbayev N., Sriubas M., Virbukas D., Rutkuniene Z., Bockute K., Bolegenova S., Laukaitis G.* // Coating. 2020. V. 10. № 5. P. 432.
27. *Sal'nikov V.V., Pikalova E.Y.* // Phys. Solid State. 2015. V. 57. № 10. P. 1944.
28. *Loridant S.* // Catal. Today. 2021. V. 373. P. 98.
29. *Sartoretti E., Novara C., Giorgis F., Piumetti M., Bensaid S., Russo N., Fino D.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 3875.
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.
31. *Fazio B., Spadaro L., Trunfio G., Negro J., Arena F.* // J. Raman Spectrosc. 2011. V. 42. № 7. P. 1583.
32. *Bernardini S., Bellatreccia F., Della Ventura G., Sodo A.* // Geostand. Geoanal. Res. 2021. V. 45. № 1. P. 223.
33. *Taniguchi T., Watanabe T., Sugiyama N., Subramani A.K., Wagata H., Matsushita N., Yoshimura M.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 46. P. 19789.
34. *Giordano F., Trovarelli A., De Leitenburg C., Giona M.* // J. Catal. 2000. V. 193. № 2. P. 273.
35. *Yao H.C., Yao Y.F.Y.* // J. Catal. 1984. V. 86. № 2. P. 254.
36. *Guntida A., Suriye K., Panpranot J., Praserthdam P.* // Top. Catal. 2018. V. 61. № 15–17. P. 1641.
37. *Wu X., Liu S., Weng D., Lin F., Ran R.* // J. Hazard. Mater. 2011. V. 187. № 1–3. P. 283.
38. *Stobbe E.R., De Boer B.A., Geus J.W.* // Catal. Today. 1999. V. 47. № 1–4. P. 161.
39. *Wang Z., Shen G., Li J., Liu H., Wang Q., Chen Y.* // Appl. Catal. B: Environ. 2013. V. 138–139. P. 253.
40. *Kaplin I.Y., Lokteva E.S., Bataeva S. V., Maslakov K.I., Fionov A.V., Shumyantsev A.V., Isaikina O.Y., Kamaev A.O., Golubina E.V.* // Pure Appl. Chem. 2021. V. 93. № 4. P. 447.
41. *Khaskheli A.A., Xu L., Liu D.* // Energy Fuels. 2022. V. 36. № 14. P. 7362.
42. *Ye Z., Liu Y., Nikiforov A., Ji J., Zhao B., Wang J.* // Chemosphere. 2023. V. 336. P. 139130.
43. *Miranda Cruz A.R., Assaf E.M., Gomes J.F., Assaf J.M.* // Catal. Today. 2021. V. 381. P. 42.
44. *Martínez-Munuera J.C., Giménez-Mañogil J., Yeste M.P., Hungría A.B., Cauqui M.A., García-García A., Calvino J.J.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 575. P. 151717.

Effect of Manganese or Copper on Catalytic Properties of CeO_2-SiO_2 in the Preferential Oxidation of CO in Excess of Hydrogen (PROX-CO)

I. Yu. Kaplin[1, *], E. V. Boltkov[1], L. A. Efimenko[1], E. S. Lokteva[1], O. Ya. Isaikina[1], K. I. Maslakov[1], A. O. Kamaev[1], E. V. Golubina[1]

[1]Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, building 3, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: kaplinigormsu@gmail.com*

The work is directed to identifying the effect of copper or manganese oxide additives on the catalytic properties of the CeO_2–SiO_2 (CeSi) system containing silicon dioxide as a textural promoter in the preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen (PROX-CO). The CeSi catalyst was prepared by precipitation from salts in the presence of cetyltrimethylammonium bromide template, 5 wt % MnO_x/CeSi and 5 wt % CuO_x/CeSi were obtained by precipitation of modifiers from salts in the presence of potassium carbonate. The catalytic efficiency in PROX-CO increases in the series CeSi > Mn/CeSi > Cu/CeSi (at 200°C the time-averaged CO conversion values are 5, 19 and 78%, CO_2 selectivity values are 100, 65 and 59%). Characterization by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption-desorption, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed reduction with hydrogen demonstrated, that the presence of SiO_2 promotes the formation of highly dispersed and easily reduced CuOx clusters in close contact with CeO_2 particles, uniformly distributed over CeSi, and containing Cu^+ adsorption centers. The Mn/CeSi system is characterized by an uneven distribution of manganese on the surface, a low number of MnO_x-CeO_2 contacts, and a low reduction ability of MnO_x in the low-temperature range (50–100°C).

Keywords: PROX-CO, oxide catalysts, copper oxides, manganese oxides, ceria, silicon dioxide

FUNDING

This work was carried out within the framework of the of the state assignment AAAA-A21-121011990019-4 using equipment purchased through the Moscow State University Development Program (XPS).