

И.В.Романова^{1*}, С.А.Кириллов²**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ**¹ *Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*² *Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,
бульвар Академика Вернадского, 38а, Киев, 03142, Украина** e-mail: irom@bigmir.net

Исследованы композиты на основе оксида церия формулы $n\text{MO}_x\text{—CeO}_2$, где n — мольная доля оксида меди или марганца, синтезированные цитратным методом. По данным рентгенофазового анализа для всех образцов рассчитаны параметры решетки и размер частиц. Удельная поверхность полученных композитов значительно превышает удельные поверхности индивидуальных оксидов. Методом температурно-программируемого восстановления определено, что максимальную долю твердого раствора содержит образец 0.25CuO—CeO_2 , чем объясняется его высокая каталитическая активность в реакциях окисления СО и этанола. Сравнение количества водорода, использованного на восстановление композитов, с теоретически рассчитанными значениями позволило сделать вывод о частичном восстановлении оксида церия в составе твердого раствора.

К л ю ч е в ы е с л о в а: катализаторы на основе оксида церия, температурно-программируемое восстановление (ТПВ), твердые растворы, летучие органические соединения (ЛОС).

ВВЕДЕНИЕ. Интенсивное использование природных ресурсов всегда сопровождается выделением в атмосферу больших количеств различных химических соединений [1–3]. В связи с этим во многих странах действует законодательство, направленное на защиту воздушного бассейна. В результате общая загрязненность воздуха значительно уменьшилась, однако выбросы, источником которых является автомобильный транспорт, все равно возрастают [4]. В США на его долю приходится до 63 % выбросов углеводородов.

Среди продуктов, образующихся в процессе работы двигателя внутреннего сгорания, первое место занимает углекислый газ и вода [5]. В меньших количествах выхлопные смеси содержат летучие органические вещества (ЛОВ). Вторым по мощности источником органических загрязнителей служит промышленное производство.

Наиболее эффективными катализаторами,

использующимися для окисления СО и ЛОВ, признаны материалы, в состав которых входят драгоценные металлы [6–12]. В последнее время, благодаря интенсивному развитию новых методов синтеза, начали получать материалы на основе оксидов переходных металлов, по каталитической активности способные конкурировать с первой группой катализаторов [13–16].

В предыдущих исследованиях нами была разработана методика синтеза оксидных материалов с применением в качестве прекурсоров цитратов переходных металлов и церия [17–21]. Каталитические тесты показали, что синтезированные оксиды активны в реакциях глубокого окисления СО, в том числе в присутствии водорода [17], а также в реакции окисления этанола [20]. В данной работе для получения дополнительных характеристик оксидных материалов использовали метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ). Оказалось, что каталитическая активность ма-

териалов в реакциях окисления этанола, этилацетата и толуола напрямую зависят от состава и морфологии полученных композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза катализаторов были использованы нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, марганца $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; все реактивы марки х.ч. (Макрохим, Украина), дополнительной очистке не подвергались. Точную концентрацию металлов в приготовленных водных растворах определяли методами трилонометрического титрования [22], кислоты — кислотно-основным титрованием [23]. Соотношение общего количества металлов к лимонной кислоте составляло 1:2.

Методика синтеза материалов состоит из трех этапов [17–21]: смешивания растворов в необходимых мольных соотношениях; упаривания полученной смеси при температуре 80°C до образования полимерной смолы; высушивания смолы при температуре 120°C (цитратный прекурсор); отжиг при 400°C , что приводит к разложению органической части прекурсора и образованию оксида [21]. Полученные материалы обозначены формулой $n\text{MO}_x\text{—CeO}_2$, где n — мольная доля оксида меди либо оксида марганца, варьирующаяся в пределах 0.05–0.75.

Основные физико-химические характеристики материалов были получены методами рентгенофазового анализа (РФА), температурно-программируемого восстановления (ТПВ) и низко-температурной десорбции азота. Для расчета параметров решетки и размера частиц по уравнению Шеррера [24] использовали отражение от плоскости (111) в структуре церианита (флюорита). Удельные поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$, $\text{m}^2/\text{г}$) и общий объем пор ($V_{\text{БЭТ}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$) определяли по методу БЭТ на приборе Quantachrom NOVA 2200e (Quantachrome, USA). Долю микропор рассчитывали по разнице между общим объемом пор ($V_{\text{БЭТ}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$) и объемом мезопор по методу БДГ ($V_{\text{БДГ}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$).

Температурно-программируемое восстановление композитов различного состава проводили смесью 3 % H_2/He со скоростью потока $50 \text{ cm}^3/\text{мин}$, скорость нагревания образцов $10^\circ/\text{мин}$,

навеска $\sim 40 \text{ мг}$. Предварительно оксиды были окислены смесью O_2/He в течение ~ 15 минут при температуре 300°C . Газовую смесь после восстановления контролировали масс-спектрометром Omnistar/Pfeiffer Vacuum (эти исследования, а также каталитическое окисление этанола и этилацетата проведены в Институте химической технологии и высокотемпературных процессов, Патры, Греция). Разложение полученных кривых ТПВ на Гауссовы компоненты было выполнено в соответствии с программой OriginPro 2015.

Каталитические свойства материалов в реакциях окисления этанола, этилацетата и толуола исследовали в реакторах проточного типа в диапазоне температур $140\text{--}320^\circ\text{C}$, навеска катализатора составляла $\sim 0.06 \text{ г}$. Реакционные смеси и продукты реакции анализировали с помощью газового хроматографа Shimadzu GC-14В. Перед измерением все образцы нагревали 15 минут в присутствии смеси 20 % O_2/He при температуре 300°C . В каталитических реакциях использовали воздушную смесь, в которой содержалось от 0.5 до 1.5 моль органического вещества, скорость потока составляла $50 \text{ cm}^3/\text{мин}$.

Конверсию летучих органических веществ (X , %) рассчитывали по формуле:

$$X = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) / C_{\text{исх}},$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ — концентрации окисляемого вещества в исходной смеси и после реакции соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Известно, что церий легко образует соединения со степенью окисления +3 и +4, что подтверждают термодинамические характеристики реакций образования различных оксидов [25–27]. Это свойство объясняет высокую активность его соединений в реакциях каталитического окисления. Стехиометрия получаемых различными методами оксидов церия в значительной степени зависит от условий синтеза: увеличение температуры и понижение давления приводит к частичному восстановлению металла и образованию соединений состава CeO_{2-x} ; при этом оксиды сохраняют кристаллическую структуру

флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, JSPDS 34-394, параметры элементарной кубической ячейки: $a = b = c = 0.5411$ нм).

Для синтеза оксида церия используют множество методов [28], например, термическим разложением нитрата церия был получен активный катализатор реакции окисления трихлорэтилена, 90 % конверсии было зафиксировано при температуре 205 °С. Недостатком оказалась значительная потеря активности катализатора из-за сорбции на его поверхности молекул HCl и Cl_2 . Одним из способов повышения каталитической активности оксида церия считают допирование его оксидами других металлов. Оказалось, что при замещении ионов церия ионами с меньшим радиусом происходит значительная деформация кристаллической решетки и образование твердого раствора. Благодаря этому возникают дополнительные кислородные вакансии, что существенно повышает активность катализаторов в реакциях окисления.

Оксиды меди и марганца были выбраны нами в качестве допантов для оксида церия, как наиболее активные в составе катализаторов в реакциях окисления CO [17]. Согласно литературным данным, катализаторы на основе оксида церия, также содержащие оксиды меди и марганца, активны в реакциях окисления толуола [29–31] и этанола [32, 33].

Морфология оксидных материалов, полученных в результате термообработки цитратных прекурсоров при температуре 400 °С, представлена в таблице. Уменьшение рассчитанных параметров решетки и размера частиц свидетельствует об образовании твердых растворов замещением ионов церия с радиусом 0.097 нм на меньшие ионы Mn^{3+} (0.065 нм) и Cu^{2+} (0.071 нм) [34]. Среди композитов с оксидом меди наименьшие значения получены для образца $0.15CuO-CeO_2$, в рентгенограммах которого зафиксирована только фаза церианита (CeO_2). Увеличение содержания оксида меди приводит к появлению пиков, характерных для

Морфология оксидов CuO , MnO_x , CeO_2 и композитов на их основе после термообработки при 400 °С

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{БЭТ}$, см ³ /г	Доля микропор, %	$D_{РФА}$, нм	Параметры решетки, нм
CuO	5.0	0.020	—	—	—
$0.05CuO-CeO_2$	11.8	0.007	—	8.83	0.5397
$0.15CuO-CeO_2$	59.0	0.074	—	5.62	0.5349
$0.25CuO-CeO_2$	51.1	0.070	14.3	5.35	0.5401
$0.5CuO-CeO_2$	79.1	0.180	—	5.40	0.5406
CeO_2	47.2	0.080	11.0	8.85	0.5411
$0.15MnO_x-CeO_2$	53.8	0.100	—	4.66	0.5378
$0.25MnO_x-CeO_2$	72.1	0.080	20.0	4.73	0.5315
$0.5MnO_x-CeO_2$	94.0	0.140	—	5.35	0.5315
$0.75MnO_x-CeO_2$	104.3	0.180	—	5.40	0.5315
MnO_x	80.6	0.340	—	—	—

* Рассчитаны для структуры церианита с использованием кристаллографической плоскости (111).

фазы тенорита (CuO); их интенсивность возрастает пропорционально росту содержания оксида меди. Известно [35], что кристаллизация оксида меди происходит в диапазоне температур 680–780 °С, кроме того, образование твердого раствора препятствует кристаллизации отдельной фазы [30]. После термообработки полученных нами образцов при 900 °С оказалось, что они состоят из двух отдельных фаз — оксида церия и оксида меди. Процентное содержание этих фаз, определенное методом Ритвельда, совпадает с соотношением компонентов, взятых для синтеза [18].

Уменьшение параметров решетки композитов с оксидом марганца также значительно (таблица). Отдельная фаза оксида марганца формулы Mn_3O_4 (структура гаусманнита) зафиксирована по данным РФА только в составе образца $0.75MnO_x-CeO_2$ [19].

Максимальные значения удельной поверхности были получены для композитов $0.5CuO-CeO_2$ и $0.75MnO_x-CeO_2$. Для всех синтезированных материалов эти значения превышают удельную поверхность индивидуальных оксидов меди, марганца и церия (таблица). Ис-

ключением оказался образец состава $0.05\text{CuO}-\text{CeO}_2$, для которого введение всего 5 % оксида меди привело к уменьшению удельной поверхности материала в четыре раза. Наличие микропор обнаружено только в пористой структуре оксида церия и двух композитов, содержащих 25 % оксидов меди и марганца.

В профиле температурно-программируе-

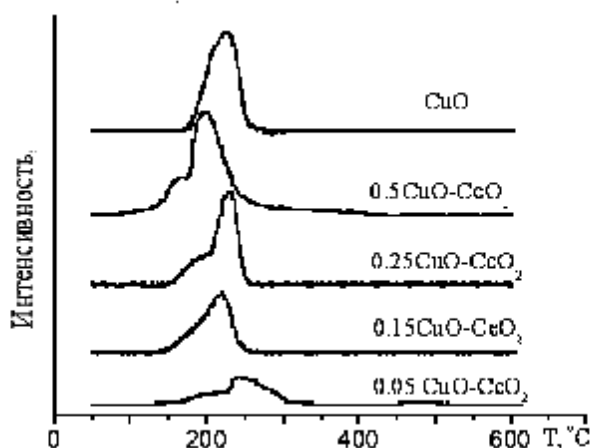


Рис. 1. Температурно-программируемое восстановление оксида меди и композитов на основе оксида меди и церия различного состава.

мого восстановления оксида меди (рис. 1), полученного цитратным методом, присутствует только один пик при температуре $221\text{ }^\circ\text{C}$, что характерно для восстановления ионов Cu^{2+} до металлической меди. Восстановление оксида церия происходит в диапазоне температур $500-800\text{ }^\circ\text{C}$, интенсивность его пиков намного меньше, чем в случае восстановления оксида меди. Профили композитов различного состава отличаются тем, что содержат максимумы в двух интервалах температур $150-200$ и $200-250\text{ }^\circ\text{C}$. Согласно литературным данным [36–39], эти два пика характерны для процессов восстановления меди в составе твердого раствора и в составе отдельной фазы соответственно.

Для определения точных температур восстановления каждой фазы и интенсивностей соответствующих пиков было проведено разложение полученных кривых на Гауссовы компоненты (рис. 2). Наибольшую интенсивность имеет низкотемпературный пик на кривых

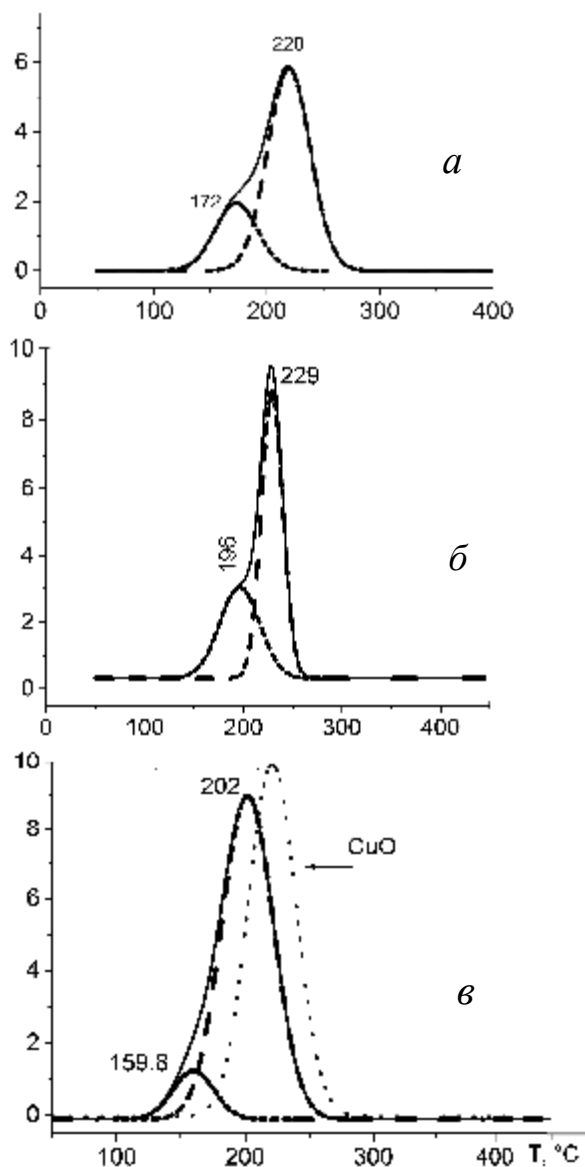


Рис. 2. Разложение на Гауссовы компоненты кривых температурно-программируемого восстановления композитов на основе оксидов меди: $0.15\text{CuO}-\text{CeO}_2$ (а); $0.25\text{CuO}-\text{CeO}_2$ (б); $0.5\text{CuO}-\text{CeO}_2$ (в).

восстановления композита $0.25\text{CuO}-\text{CeO}_2$ (рис. 2). Тестирование полученных материалов в качестве катализаторов в реакциях окисления CO показало, что именно этот материал проявляет наибольшую активность [17]. Вторым по активности был образец $0.5\text{CuO}-\text{CeO}_2$, что можно объяснить его наибольшей удельной поверхностью (таблица). Количество

водорода, затраченное на восстановление композитов с оксидом меди, значительно превосходит рассчитанные теоретические значения. Мы считаем, что в этом случае может происходить частичное восстановление оксида церия, входящего в состав твердого раствора.

Восстановление оксида марганца и композитов с его участием представлено на рис. 3. В профиле оксида марганца присутствуют два пика при температурах 226 и 430 °С, что характерно для восстановления ионов марганца [29]. Высокотемпературный пик в профилях подобных материалов, синтезированных другими методами, расположен при более высоких температурах [40, 41].

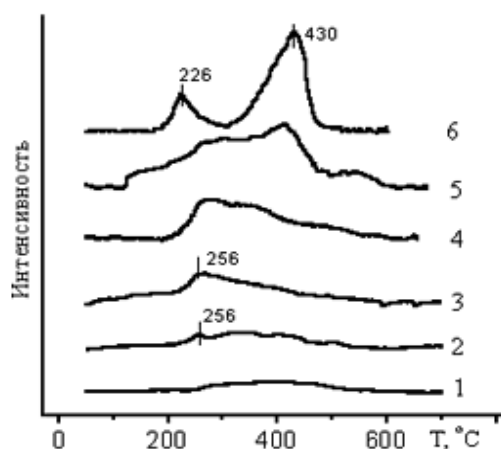


Рис. 3. Температурно-программируемое восстановление оксида марганца и композитов на его основе: 1 – 0.05, 2 – 0.15, 3 – 0.25, 4 – 0.5, 5 – 0.75 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$; 6 – MnO_x .

Считая конечным продуктом восстановления оксид формулы MnO , низкотемпературный пик обычно относят к восстановлению оксидов MnO_2 или Mn_2O_3 до Mn_3O_4 (для чего необходимо 5.75 и 2.09 ммоль водорода соответственно), при большей температуре оксид Mn_3O_4 восстанавливается до MnO (4.37 ммоль H_2). Экспериментальное количество водорода, использованное в наших исследованиях на первом этапе восстановления, составляло 1 ммоль, на втором — 4.23 ммоль. Исходя из этого количества, мы предложили следующие формулы исходных соединений — $(\text{MnO}_2)_{0.31}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.69}$

или $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0.57}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.43}$.

Как следует из рис. 3, в термограммах образцов с содержанием оксида марганца до 50 % присутствует только один пик с максимумом ~256 °С, то есть восстановление до MnO происходит для этих материалов в одну стадию. В дифрактограммах таких композитов не была обнаружена отдельная фаза оксида марганца [19]. Как и для образцов с оксидом меди, количество водорода значительно превышает рассчитанные значения. Мы считаем возможным образование в этом случае только фазы твердого раствора, избыток водорода тратится на восстановление части ионов церия в его составе.

Для композитов $0.5\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ и $0.75\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ рассчитанное количество водорода в реакции восстановления оксида MnO_2 до Mn_2O_3 составляет 1.93 и 3.47 ммоль соответственно. На следующем этапе оксид Mn_2O_3 восстанавливается до Mn_3O_4 , на что необходимо 1.00

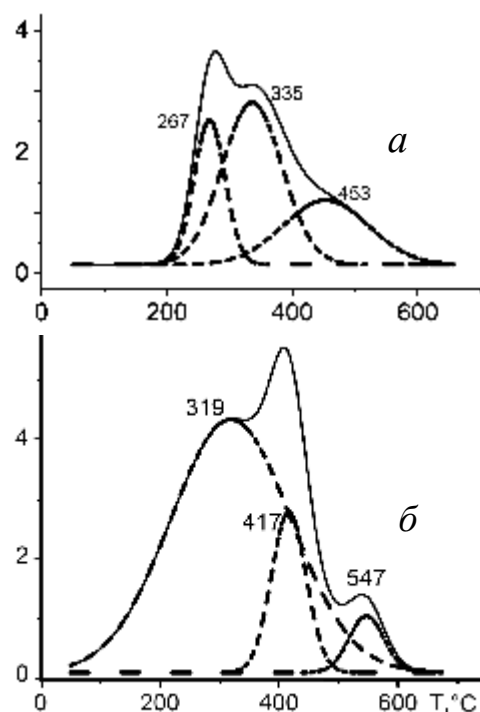


Рис. 4. Разложение на Гауссовы компоненты кривых температурно-программируемого восстановления композитов на основе оксидов марганца: 0.5 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ (а); 0.75 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ (б).

и 1.53 ммоль, затем Mn_3O_4 восстанавливается до MnO (1.34 и 2.49 ммоль). Суммируя, мы получили значения 4.27 и 7.49, тогда как экспериментальные значения составляли 4.05 ($R^2 = 0.997$) и 7.96 ($R^2 = 0.996$). Разложение кривых на Гауссовы компоненты, приведенное на рис. 4, также подтверждает три этапа восстановления.

Изученные образцы были использованы как катализаторы в реакциях окисления этанола, этилацетата и толуола. Согласно предварительным исследованиям, полная конверсия этанола до CO_2 с катализатором $0.25 CuO-CeO_2$ происходила при температуре $220\text{ }^\circ C$ [20]. При невысоких температурах на этом образце зафиксировано небольшое (до 5 %) количество ацетальдегида. Вторым по активности в реакции окисления CO был образец $0.5 CuO-CeO_2$, который полностью конвертировал этанол в углекислый газ при температуре $240\text{ }^\circ C$.

Каталитическая активность образцов с оксидом марганца в этой реакции представлена на рис. 5. Наиболее активным катализатором оказался образец $0.25 MnO_x-CeO_2$, полная конверсия этанола на нем заканчивалась при температуре $205\text{ }^\circ C$. Активность двух других представленных образцов меньше, но значительно превышает активность индивидуальных оксидов. Например, замещение всего 5 % оксида церия оксидом марганца уменьшает температуру полной конверсии на $30\text{ }^\circ C$. Согласно литературным данным, полученные в данном исследовании композиты не уступают по каталитическим свойствам материалам такого же состава, но синтезированным другими методами [15, 29, 42–45]. Так же, как и в случае образцов с оксидом меди, при невысоких температурах (до $160\text{ }^\circ C$) обнаружено образование до 5 % ацетальдегида на чистом оксиде марганца и образце состава $0.75 MnO_x-CeO_2$.

Наиболее активным в реакции окисления этилацетата оказался индивидуальный оксид марганца MnO_x , полная конверсия до CO_2 заканчивается при температуре $240\text{ }^\circ C$, но полученный результат уступает литературным данным [29, 46].

В реакции окисления толуола наиболее ак-

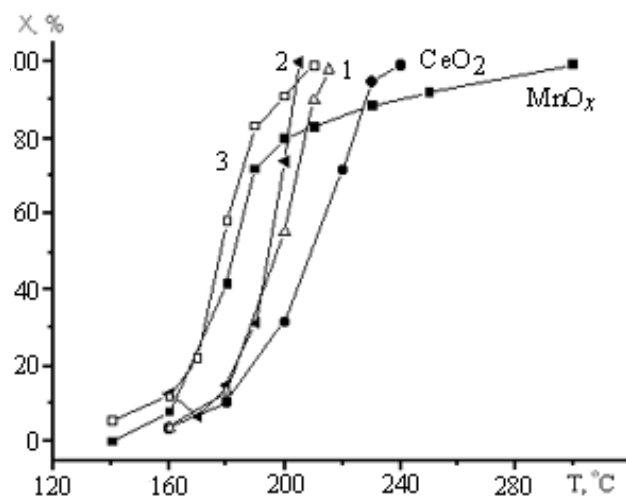


Рис. 5. Каталитические свойства оксидов MnO_x и CeO_2 , а также композитов $0.05 MnO_x-CeO_2$ (1); $0.25 MnO_x-CeO_2$ (2) и $0.75 MnO_x-CeO_2$ (3) в реакции окисления этанола до CO_2 .

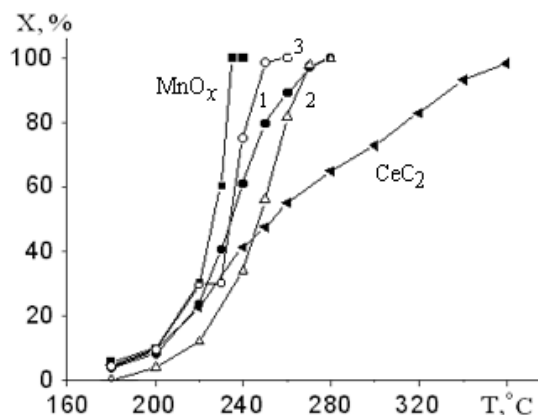


Рис. 6. Каталитические свойства оксидов марганца и церия, а также композитов $0.05 MnO_x-CeO_2$ (1); $0.25 MnO_x-CeO_2$ (2) и $0.75 MnO_x-CeO_2$ (3) в реакции окисления толуола до CO_2 .

тивным также оказался оксид марганца MnO_x (рис. 6). Полная конверсия толуола до CO_2 с использованием этого оксида заканчивается при температуре $220\text{ }^\circ C$, что значительно превосходит результат, полученный на катализаторах, содержащих драгоценные металлы [15, 29, 47, 48]. Композит состава $0.75 MnO_x-CeO_2$ полностью конвертировал толуол при $250\text{ }^\circ C$. Известно, что активность катализаторов окисления толуола зависит от степени окисления

марганца в их составе [30, 49], а именно, наиболее активными считают оксиды, содержащие ионы Mn^{3+} . Образец MnO_x , как было выяснено ранее [19], содержит 82.8 % оксида Mn_3O_4 , что является максимальным значением среди всех исследованных образцов.

ВЫВОДЫ. Физико-химические свойства композитов формулы nMO_x-CeO_2 , где n — мольная доля оксида меди либо марганца, были изучены методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной десорбции азота и температурно-программированного восстановления (ТПВ). В составе всех полученных материалов зафиксировано образование твердого раствора, формирование отдельной фазы начиналось при $n \geq 0.25$ (для композитов с оксидом меди) и $n \geq 0.75$ (с оксидом марганца). Максимальные значения удельной поверхности получены для соединений $0.5CuO-CeO_2$ и $0.75MnO_x-CeO_2$, все они превышают значения удельных поверхностей индивидуальных оксидов меди, марганца и церия. Низкотемпературный пик на кривых ТПВ соединения $0.25CuO-CeO_2$ имеет наибольшую интенсивность среди всех изученных образцов, что свидетельствует о наибольшей доле твердого раствора в его составе. Этот образец оказался наиболее активным в реакции окисления CO, что можно объяснить значительной деформацией кристаллической решетки при его образовании и возникновением дополнительных кислородных вакансий.

Для всех композитов на основе оксида меди и композитов с небольшим содержанием оксида марганца ($n \leq 0.5$) количество водорода, затраченное на восстановление образцов, значительно превышает теоретически рассчитанное. Считаем, что в этом случае происходит частичное восстановление оксида церия, входящего в состав твердого раствора. Образец $0.25MnO_x-CeO_2$ проявил наибольшую активность в реакции окисления этанола, полная конверсия которого происходит при температуре 205 °С. В реакциях окисления этилацетата и толуола наиболее активным оказался индивидуальный оксид марганца MnO_x , что связано со значительной долей оксида формулы Mn_3O_4 в его составе. В реакции окисления то-

луола этот образец превзошел катализаторы, в состав которых входят драгоценные металлы.

Авторы признательны Т. Иоанидис за проведение исследований методом температурно-программируемого восстановления и изучение каталитических свойств материалов в реакциях окисления этанола, этилацетата и толуола.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МІШАНИХ ОКСИДІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦЕРІЮ, ОДЕРЖАНІ ЦИТРАТНИМ МЕТОДОМ

І.В.Романова^{1*}, С.О.Кириллов²

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

² Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 38а, Київ, 03142, Україна
* e-mail: irom@bigmir.net

Цитратним методом синтезовано мішані оксиди формули nMO_x-CeO_2 , де n — мольна частка оксиду міді або мангану. Фізико-хімічні властивості одержаних композитів досліджено за допомогою рентгенофазового аналізу, методів низькотемпературної десорбції азоту та температурно-програмованого відновлення (ТПВ). Виявлено, що всі зразки з $n < 0.25$ (для Cu) та < 0.75 (Mn) є твердими розчинами, які утворюються заміщенням частини іонів церію в структурі флюориту (CeO_2) іонами міді або мангану. Існування окремих фаз оксидів CuO та Mn_3O_4 було зафіксовано лише в рентгенограмах зразків складу $0.25CuO-CeO_2$ та $0.75MnO_x-CeO_2$. Для всіх матеріалів розраховано параметри ґратки та розміри частинок, які значно зменшуються при утворенні твердих розчинів. Питома поверхня одержаних композитів значно перевищує питомі поверхні індивідуальних оксидів, найбільші значення одержано для мішаних оксидів з максимальним вмістом оксидів міді та мангану. Методом температурно-програмованого відновлення було визначено, що найбільшу частку твердого розчину містить зразок складу $0.25CuO-CeO_2$, цей матеріал виявив найвищу каталітичну активність у реакціях глибокого окиснення CO та етанолу. Це можна пояснити виникненням додаткових кисневих вакансій при заміщенні іонів Ce^{4+} іонами з меншим ступенем окиснення. Кількість водню, яка була витрачена на відновлення всіх зразків з оксидом міді та зразків з невеликим вмістом оксиду мангану ($n < 0.5$), виявилась значно меншою, ніж теоретично розрахо-

вані значення. В цьому випадку відновлюється частина оксиду церію, що входить до складу твердого розчину. Встановлено, що мішаний оксид $0.25\text{MnO}_x\text{—CeO}_2$ є найбільш активним у реакції окиснення етанолу, повна конверсія до CO_2 відбувається при температурі 205°C . Найвища активність індивідуального оксиду мангану та зразка складу $0.75\text{MnO}_x\text{—CeO}_2$ в реакції окиснення толуолу пов'язана з найбільшою часткою в їх складі іонів Mn^{3+} серед всіх досліджених мішаних оксидів.

К л ю ч о в і с л о в а: каталізатори на основі оксиду церію, температурно-програмоване відновлення (ТПВ), тверді розчини, леткі органічні сполуки (ЛОС).

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITES ON THE BASE OF CERIA OBTAINED BY A CITRIC ACID METHOD

I.V.Romanova^{1*}, S.A.Kirillov²

¹ Institute for sorption and problems of endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

² Joint department of electrochemical energy systems of National Academy of Sciences of Ukraine,
38 a Academic Vernadsky Avenue,
Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: irom@bigmir.net

Composites with the formula $n\text{MO}_x\text{—CeO}_2$, where n is the mole part of copper or manganese oxide have been synthesized via citric acid aided route. Physico-chemical properties of materials obtained are investigated by XRD, low temperature desorption of nitrogen and by temperature-programmed reduction (TPR). It is defined that the composites with the $n < 0.25$ (for Cu) and < 0.75 (Mn) are the solid solutions obtained by the replacement of cerium ions in the structure of fluorite (CeO_2) by copper or manganese ions. The existence of the separate phases of oxides such as CuO and Mn_3O_4 has been identified in the XRD patterns of composites with formula 0.25CuO—CeO_2 and $0.75\text{MnO}_x\text{—CeO}_2$. The parameters of cell and the particles size for all samples are calculated; decreasing these values occurs due to the solid solutions formation. Specific area of composites obtained is much bigger than specific area of individual oxides; the biggest values are determined for the samples containing the biggest part of copper or manganese oxide. According to TPR profiles of composites the maximal intensity of low temperature peak has the composite 0.25CuO—CeO_2 that means the biggest part of the solid solution;

so this material is the most active in CO and ethanol combustion. This fact can be explained by appearance of additional oxygen vacancies when ions Ce^{4+} are replacement by ions with the less oxidation state. The quantities of hydrogen used for reduction of samples with the copper oxide and samples with the manganese oxide with $n < 0.5$ are much bigger than the theoretical values; in this case the reduction of the part of ceria in the solid solution is happened. The composite $0.25\text{MnO}_x\text{—CeO}_2$ is the most active in the ethanol combustion; full conversion to CO_2 is finished at 205°C . The high activity of individual oxide MnO_x and the composite $0.75\text{MnO}_x\text{—CeO}_2$ in the reaction of toluene oxidation explains by the biggest part of Mn^{3+} ions in their structure among the all oxides investigated.

К e y w o r d s: catalysts on the base of cerium oxide, method of temperature-programmed reduction (TPR), solid solutions, volatile organic compounds (VOC).

ЛИТЕРАТУРА

1. Dai H. Environmental catalysis: a solution for the removal of atmospheric pollutants // Sci. Bull. -2015. -**60**, № 19. -P. 1708–1710.
2. Iodice P., Adamo P., Capozzi F. et al. Air pollution monitoring using emission inventories combined with the moss bag approach // Sci. Total Environ. -2016. -**541**. -P. 1410–1419.
3. Cadotte M.W., Barlow J., Nucez M.A. et al. Solving environmental problems in the Anthropocene: the need to bring novel theoretical advances into the applied ecology fold // J. Appl. Catal. -2017. -**54**, № 1. -P. 1–6.
4. Heck R.M., Farrauto R.J. Automobile exhaust catalysts // Appl. Catal. A: Gen. -2001. -**221**. -P. 443–457.
5. http://turbolider.com.ua/teh-centr/poleznaya_informaciya/evro-standarty
6. Zhang M., Zhou B., Chuang K.T. Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over fluorinated carbon supported platinum catalysts at low temperatures // Appl. Catal. B: Environ. -1997. -**13**. -P. 123–130.
7. Carpentier J., Lamonier J.F., Siffert S., Aboukais A. Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene // Appl. Catal. A: Gen. -2002. -**234**. -P. 91–101.
8. Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C., Perez-Gadenas F.F. Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels // Appl. Catal. B: Environ. -2004. -**54**, № 4. -P. 217–224.
9. Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L. et al.

- Hydrode-oxygenation of guaiacol on noble metal catalysts // *Catal. Today*. -2009. -**147**, № 3–4. -P. 239–246.
10. Pakharee D., Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts // *Chem. Soc. Rev.* -2014. -**43**. -P. 7813–7837.
 11. Hegde M.S., Bera P. Noble metal ion substituted CeO₂ catalysts: Electronic interaction between noble metal ions and CeO₂ lattice // *Catal. Today*. -2015. -**253**. -P. 40–50.
 12. Zhang Y., Zhou Y., Zhao Yu., Li Ch. Recent progresses in the size and structure control of MOF supported noble metal catalysts // *Catal. Today*. -2016. -**263**. -P. 61–68.
 13. Parida K.M., Amarendra S. Catalytic combustion of volatile organic compounds on Indian Ocean manganese nodules // *Appl. Catal. A: Gen.* -1999. -**182**. -P. 249–256.
 14. Ferrandon M., Bjornbom E. Hydrothermal stabilization by lanthanum of mixed metal oxides and noble metal catalysts for volatile organic compound removal // *J. Catal.* -2001. -**200**, № 1. -P. 148–159.
 15. Li W.B., Wang J.X., Gong X. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts // *Catal. Today*. -2009. -**148**. -P. 81–87.
 16. Liu L., Concepcion P., Corma A. Non-noble metal catalysts for hydrogenation: A facile method for preparing Co nanoparticles covered with thin layered carbon // *J. Catal.* -2016. -**340**. -P. 1–9.
 17. Романова И.В., Фарбун И.А., Хайнаков С.А и др. Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия // *Доп. академії наук України*. -2008. -**10**. -С. 154–159.
 18. Фарбун И.А., Романова И.В., Кириллов С.А. Свойства наноразмерных материалов на основе оксидов церия и меди, полученных из цитратных растворов // *Сб. “Химия, физика и технологии поверхности”*. -2008. -**14**. -С. 311–316.
 19. Фарбун И.А., Романова И.В., Хайнаков С.А., Кириллов С.А. Свойства наноразмерных материалов, полученных из цитратных растворов // *Сб. “Поверхность”*. -2010. -**2**, № 17. -С. 197–204.
 20. Романова И.В. Каталитическая активность оксидов меди и церия в реакции окисления этанола // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. -2010. -**1**, № 4. -С. 436–440.
 21. Farbun I.A., Romanova I.V., Kirillov S.A. Optimal design of nanosized oxides using a citric acid aided route, with special reference to ZnO // *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* -2013. -**68**, № 3. -P. 411–422.
 22. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
 23. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. -Киев: Вища шк., 1972.
 24. Patterson A. The Scherrer formula for X-ray particle size determination // *Phys. Rev.* -1939. -**56**. -P. 978–982.
 25. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: справ. изд. -М.: Металлургия, 1986.
 26. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. -М.: Мир, 1975.
 27. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. -Л.: Химия, 1974.
 28. Li W.B., Wang J.X., Gong X. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts // *Catal. Today*. -2009. -**148**. -P. 81–87.
 29. Delimaris D., Ioannides Th. VOC oxidation over MnO_x-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method // *Appl. Catal. B: Environ.* -2008. -**84**. -P. 303–312.
 30. Liao Y., Fua M., Chena L. et al. Catalytic oxidation of toluene over nanorod-structured Mn-Ce mixed oxides // *Catal. Today*. -2013. -**216**. -P. 220–228.
 31. Tang W., Wu X., Li Sh. et al. Porous Mn-Co mixed oxide nanorod as a novel catalyst with enhanced catalytic activity for removal of VOCs // *Catal. Commun.* -2014. -**56**. -P. 134–138.
 32. Avgouropoulos G., Oikonomopoulos E., Kanistras D., Ioannides Th. Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* -2006. -**65**. -P. 62–69.
 33. Delimaris D., Ioannides Th. Intrinsic Activity of MnO_x-CeO₂ catalysts in ethanol oxidation // *Catalysts*. -2017. -**7**, № 339. doi: 10.3390/catal7110339.
 34. Machida M., Uto M., Kurogi D., Kijima T. MnO_x-CeO₂ binary oxides for catalytic NO_x sorption at low temperature. Sorptive removal of NO_x // *Chem. Mater.* -2000. -**12**. -P. 3158–3164.
 35. Ming-Shan S. Differential thermal analysis of shattuckite // *Am. mineralogist*. -1961. -**46**, № 1–2. -P. 67–77.
 36. Pintar A., Batista J., Hocevar S. TPR, TPO, and TPD examinations of Cu_{0.15}Ce_{0.85}O_{2-y} mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis // *J. Colloid Interface Sci.* -2005. -**285**. -P. 218–231.
 37. Avgouropoulos G., Ioannides T. Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via

the urea–nitrate combustion method // *Appl. Catal. A: Gen.* -2003. -**244**. -P. 155–167.

38. Luo M.-F., Zhong Y.-J., Yuan X.-X., Zheng X.-M. TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation // *Appl. Catal. A: Gen.* -1997. -**162**. -P. 121–131.
39. Rao G. R., Sahu H. R., Mishra B.G. Surface and catalytic properties of Cu–Ce–O composite oxides prepared by combustion method // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects.* -2003. -**220**. -P. 261–269.
40. Xingyi W., Qian K., Dao L. Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x–CeO₂ mixed oxide catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* -2009. -**86**. -P. 166–175.
41. Macstre J.B., Lopez E.F., Gallardo-Amores J. et al. Influence of the synthesis parameters on the structural and textural properties of precipitated manganese oxides // *Intern. J. Inorg. Mater.* -2001. -**3**. -P. 889–899.
42. Li H., Qi G., Tana, Zhang X. et al. Low-temperature oxidation of ethanol over a Mn_{0.6}Ce_{0.4}O₂ mixed oxide // *Appl. Catal. B: Environ.* -2011. -**103**. -P. 54–61.
43. Rao T., Shen M., Jia L. et al. Oxidation of ethanol over Mn–Ce–O and Mn–Ce–Zr–O complex compounds synthesized by sol–gel method // *Catal. Comm.* -2007. -**8**. -P. 1743–1747.
44. Li H., Qi G., Tana, Zhang X., Li W., Shen W. Morphological impact of manganese–cerium oxides on ethanol oxidation // *Catal. Sci. Technol.* -2011. -**1**. -P. 1677–1682.
45. Colman-Lerner E., Peluso M.A., Sambeth J., Thomas H. Cerium, manganese and cerium/manganese ceramic monolithic catalysts. Study of VOCs and PM removal // *J. Rare Earth.* -2016. -**34**. -P. 675–682.
46. Chen X., Carabineiro S.A.C., Bastos S.S.T. et al. Catalytic oxidation of ethylacetate on cerium-containing mixed oxides // *Appl. Catal. A: Gen.* -2014. -**472**. -P. 101–112.
47. Kim S. Ch., Park Y.-K., Nah J.W. Property of a highly active bimetallic catalyst based on a supported manganese catalyst for the complete oxidation of toluene // *Powder Technol.* -2014. -**266**. -P. 292–298.
48. Yinnian L., Xuan Zh., Ruosi P. et al. Catalytic properties of manganese oxide polyhedra with hollow and solid morphologies in toluene removal // *Appl. Surf. Sci.* -2017. -**405**. -P. 20–28.
49. Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D.Y.C. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review // *Catalysis Science & Technology.* -2015. -**5**. -P. 2649–2669.

REFERENCES

1. Dai H. Environmental catalysis: a solution for the removal of atmospheric pollutants. *Sci. Bull.* 2015. **60** (19): 1708.
2. Iodice P., Adamo P., Capozzi F., Di Palma A., Senatore A., Spagnuolo V., Giordano S. Air pollution monitoring using emission inventories combined with the moss bag approach. *Sci. Total Environ.* 2016. **541**: 1410.
3. Cadotte M.W., Barlow J., Nucez M.A., Petteorelli N., Stephens P.A. Solving environmental problems in the Anthropocene: the need to bring novel theoretical advances into the applied ecology fold. *J. Appl. Catal.* 2017. **54** (1): 1.
4. http://turbolider.com.ua/teh-centr/poleznaya_informaciya/evro-standarty
5. Heck R.M., Farrauto R.J. Automobile exhaust catalysts. *Appl. Catal. A: General.* 2001. **221**: 443.
6. Zhang M., Zhou B., Chuang K.T. Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over fluorinated carbon supported platinum catalysts at low temperatures. *Appl. Catal. B: Environ.* 1997. **13**: 123.
7. Carpentier J., Lamonier J.F., Siffert S., Aboukaes A. Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene. *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. **234**: 91.
8. Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C., Perez-Gadenas F.F. Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels. *Appl. Catal. B: Environ.* 2004. **54** (4): 217.
9. Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L., Slioor R., Krause A.O.I. Hydrode-oxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catal.Today.* 2009. **147** (3–4): 239.
10. Pakharea D., Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2014. **43**: 7813.
11. Hegde M.S., Bera P. Noble metal ion substituted CeO₂ catalysts: Electronic interaction between noble metal ions and CeO₂ lattice. *Catal.Today.* 2015. **253**: 40.
12. Zhang Y., Zhou Y., Zhao Yu., Li Ch. Recent progresses in the size and structure control of MOF supported noble metal catalysts. *Catal. Today.* 2016. **263**: 61.
13. Parida K.M., Amarendra S. Catalytic combustion of volatile organic compounds on Indian Ocean manganese nodules. *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. **182**: 249.
14. Ferrandon M., Bjornbom E. Hydrothermal stabilization by lanthanum of mixed metal oxides and noble metal catalysts for volatile organic compound removal. *J. Catal.* 2001. **200** (1): 148.

15. Li W.B., Wang J.X., Gong X. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catal. Today*. 2009. **148**: 81.
16. Liu L., Concepciyn P., Corma A. Non-noble metal catalysts for hydrogenation: A facile method for preparing Co nanoparticles covered with thin layered carbon. *J. Catal.* 2016. **340**: 1.
17. Romanova I.V., Farbun I.A., Khainakov S.A., Kirillov S.A., Zazhigalov V.A. Investigation of catalytic properties of materials based on transition metal oxides and cerium oxide. *Dopovidi akademii nauk Ukrainy*. 2008. **10**: 154. [in Russian].
18. Farbun I.A., Romanova I.V., Kirillov S.A. Properties of nanosized materials on the base of cerium and copper oxides obtained from the citric solutions. *Chemistry, physics and technology of surface*. 2008. **14**: 311. [in Russian].
19. Romanova I.V., Farbun I.A., Khainakov S.A., Kirillov S.A. Properties of nanosized materials on the base of manganese and cerium oxides obtained from the citric solutions. *Surface*. 2010. **2** (17): 197. [in Russian].
20. Romanova I.V. Catalytic activity of copper and cerium oxide in ethanol combustion. *Chemistry, physics and technology of surface*. 2010. **1** (4): 436. [in Russian].
21. Farbun I.A., Romanova I.V., Kirillov S.A. Optimal design of nanosized oxides using a citric acid aided route, with special reference to ZnO. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2013. **68** (3): 411.
22. Schwarzenbach G., Flaschka H. Die komplexometrische titration. (Moscow: Khimya, 1970). [in Russian].
23. Babko A.K., Pyatnizkii I.V. Quantative analysis. (Kiev: Vyshcha shkola, 1972). [in Russian].
24. Patterson A. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.* 1939. **56**: 978.
25. Kulikov I.S. Thermodynamic of oxides. (Moscow: Metalurgia, 1986). [in Russian].
26. Kofstad P. Deviation from stoichiometry, diffusion and conductivity in a simples metal oxides (Moscow: Mir, 1975). [in Russian].
27. Mishenko K.P., Ravdel A.A. Shot catalog of physico-chemical values. (L.: Chemistry, 1982). [in Russian].
28. Li W.B., Wang J.X., Gong X. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catal. Today*. 2009. **148**: 81.
29. Delimaris D., Ioannides Th. VOC oxidation over MnO_x-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method. *Appl. Catal. B: Environ.* 2008. **84**: 303.
30. Liao Y., Fua M., Chena L., Wu J., Huang B., Yea D. Catalytic oxidation of toluene over nanorod-structured Mn-Ce mixed oxides. *Catal. Today*. 2013. **216**: 220.
31. Tang W., Wu X., Li Sh., Li W., Chen Y. Porous Mn-Co mixed oxide nanorod as a novel catalyst with enhanced catalytic activity for removal of VOCs. *Catal. Commun.* 2014. **56**: 134.
32. Avgouropoulos G., Oikononopoulos E., Kanistras D., Ioannides Th. Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 2006. **65**: 62.
33. Delimaris D., Ioannides Th. Intrinsic Activity of MnO_x-CeO₂ catalysts in ethanol oxidation. *Catalysts*. 2017. **7** (339); doi: 10.3390/catal7110339.
34. Machida M., Uto M., Kurogi D., Kijima T. MnO_x-CeO₂ binary oxides for catalytic NO_x sorption at low temperature. Sorptive removal of NO_x. *Chem. Mater.* 2000. **12**: 3158.
35. Ming-Shan S. Differential thermal analysis of shattuckite. *Am. mineralogist*. 1961. **46** (1-2): 67.
36. Pintar A., Batista J., Hocevar S. TPR, TPO, and TPD examinations of Cu_{0.15}Ce_{0.85}O_{2-y} mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis. *J. Coll. Interface Sci.* 2005. **285**: 218.
37. Avgouropoulos G., Ioannides T. Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method. *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. **244**: 155.
38. Luo M.-F., Zhong Y.-J., Yuan X.-X., Zheng X.-M. TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation. *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. **162**: 121.
39. Rao G.R., Sahu H.R., Mishra B.G. Surface and catalytic properties of Cu-Ce-O composite oxides prepared by combustion method. *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003. **220**: 261.
40. Xingyi W., Qian K., Dao L. Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 2009. **86**: 166.
41. Macstre J.B., Lopez E.F., Gallardo-Amores J., Casero R.R., Bernal E. Influence of the synthesis parameters on the structural and textural properties of precipitated manganese oxides. *Intern. J. Inorg. Mater.* 2001. **3**: 889.
42. Li H., Qi G., Tana, Zhang X., Huang X., Li W., Chen W. Low-temperature oxidation of ethanol over a Mn_{0.6}Ce_{0.4}O₂ mixed oxide. *Appl. Catal. B: Environ.* 2011. **103**: 54.
43. Rao T., Shen M., Jia L., Hao J., Wang J. Oxidation of ethanol over Mn-Ce-O and Mn-Ce-Zr-O complex compounds synthesized by sol-gel method. *Catal. Comm.* 2007. **8**: 1743.
44. Li H., Qi G., Tana, Zhang X., Li W., Shen W. Morphological impact of manganese-cerium oxides on ethanol oxidation. *Catal. Sci. Technol.* 2011. **1**: 1677.

45. Colman-Lerner E., Peluso M.A., Sambeth J., Thomas H. Cerium, manganese and cerium/manganese ceramic monolithic catalysts. Study of VOCs and PM removal. *J. Rare Earth*. 2016. **34**: 675.
46. Chen X., Carabineiro S.A.C., Bastos S.S.T., Tavares P.B., Orfao J.J.M., Pereira F.F.M., Figueiredo I.L. Catalytic oxidation of ethylacetate on cerium-containing mixed oxides. *Appl. Catal. A: General*. 2014. **472**: 101.
47. Kim S. Ch., Park Y.-K., Nah J.W. Property of a highly active bimetallic catalyst based on a supported manganese catalyst for the complete oxidation of toluene. *Powder Techn.* 2014. **266**: 292.
48. Yinnian L., Xuan Zh., Ruosi P., Zh. Mengqi, Daiqi Ye. Catalytic properties of manganese oxide polyhedra with hollow and solid morphologies in toluene removal. *Appl. Surf. Sci.* 2017. **405**: 20.
49. Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D.Y.C. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. *Catalysis Science & Technology*. 2015. **5**: 2649.

Поступила 14.05.2019