

Сведения о выполненных работах и  
полученных научных результатах в 2023 году

по проекту **«Биметаллические Ag-Cu катализаторы, нанесенные на тройные CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>(SnO<sub>2</sub>) носители с регулируемой структурой, для окислительных процессов очистки выхлопных газов»**,  
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 23-73-00109

Руководитель: канд. хим. наук Салаев Михаил Анатольевич

Проект направлен на дизайн биметаллических Ag-Cu материалов, нанесенных на тройные смешанные оксиды CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> и CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, позволяющих получить доступные и относительно дешевые катализаторы окисления CO и частиц сажи. В рамках работ по первому этапу проекта все планируемые работы выполнены полностью, получены запланированные научные результаты.

Синтезированы серии индивидуальных, бинарных и тройных оксидных катализаторов в системах CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> (при варьировании мольных соотношений Ce/Zr, Ce/Mn и Zr/Mn) и CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>x</sub> (при варьировании мольных соотношений Ce/Zr, Ce/Sn и Zr/Sn). Образцы приготовлены цитратным, темплатным (с использованием ЦТАБ) методами. Серия образцов CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> также была синтезирована сольвотермальным методом (в присутствии пропионовой кислоты). Состав, структура и морфология всех синтезированных оксидных катализаторов исследованы с использованием комплекса физико-химических методов анализа, включающего РФЛА, низкотемпературную адсорбцию азота, РФА, КР спектроскопию, ПЭМ ВР, в том числе с анализом состава поверхности методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX), РФЭС, ТПВ-Н<sub>2</sub>. Исследования методами ПЭМ ВР и РФЭС проведены на базе объекта инфраструктуры ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов». Активность катализаторов исследована в реакциях окисления CO и сажи.

Показано, что наиболее перспективными катализаторами для низкотемпературного окисления CO являются материалы, полученные с помощью цитратного золь-гель метода. Так, наиболее активным катализатором в данной серии являлся Ce<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (T<sub>50</sub> % и T<sub>98</sub> % составляют 105 °C и ~160 °C, соответственно). Высокая активность катализатора связана с высокой концентрацией высокодисперсных легковосстанавливаемых MnO<sub>x</sub> (формы Mn<sup>4+</sup>, Mn<sup>3+</sup>), а также с образованием большего количества дефектов решетки, вызванных внедрением Zr с образованием твердого раствора, обеспечивающего низкотемпературную активность. Высокая концентрация кислородных вакансий в этом образце может приводить к улучшенной миграции, трансформации и выделению кислорода, а также улучшению окислительно-восстановительной способности.

Установлено, что бинарные и тройные образцы, приготовленные темплатным методом с использованием ЦТАБ и сольвотермальным методом с использованием пропионовой кислоты, обладают большей активностью в окислении сажи по

сравнению с образцами цитратной серии. Так, высокую эффективность проявляет образец  $\text{Ce}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  ( $T_{\text{max}} = 422 \text{ }^\circ\text{C}$ ), характеризующийся высокими значениями объема и размера пор, наличием твердого раствора с высоким содержанием поверхностных форм  $\text{MnO}_x$ , а также высокой концентрацией поверхностных дефектов. Поверхность бинарных образцов  $\text{Ce-Mn}$  с низким содержанием  $\text{Mn}$  представлена «коктейлем» активных центров (кислородных вакансий, высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$  различного состава, границ раздела  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  и др.). Наблюдаемые различия в эффективности можно объяснить эффектом содержания  $\text{Mn}$ , при котором более низкое содержание  $\text{Mn}$  обеспечивает образование сбалансированной «смеси» форм  $\text{MnO}_x$ , тогда как более высокое содержание  $\text{Mn}$ , вероятно, приводит к образованию  $\text{Mn}$ -содержащих форм, которые частично блокируют другие активные центры, снижая общую производительность катализатора. Нельзя исключить образование интерфейсов между различными  $\text{Mn}$ -содержащими частицами, менее каталитически активными в изучаемых реакциях.

Установлено, что в серии образцов, приготовленных сольвотермальным методом с использованием пропионовой кислоты, определяющую роль в проявляемой активности играет величина площади межфазного взаимодействия воздух/катализатор/сажа, регулируемая удельной площадью поверхности катализатора и степенью взаимодействия сажи и катализатора в окислительном гетерофазном процессе. Получена зависимость  $T_{\text{max}}$  окисления сажи от состава:  $\text{CMO} > \text{CO} > \text{CZMO} > \text{CZO}$ . Высокая окислительная способность двойных оксидов  $\text{Ce-Mn}$  связана с существованием границы раздела дисперсных частиц  $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$  и генерацией дополнительных вакансий в местах контакта таких частиц.

Установлено, что в сериях катализаторов  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_x$  наибольшую активность в окислении  $\text{CO}$  проявляет образец  $\text{Ce}_{0.4}\text{Sn}_{0.35}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  (СТАВ), в то время как в окислении сажи наиболее активным является образец  $\text{Ce}_{0.67}\text{Sn}_{0.33}\text{O}_2$  (СТАВ), проявляющий активность, сопоставимую с образцами  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MnO}_x$  серии. В обеих сериях для бинарных и тройных образцов характерно образование твердых растворов с развитой дефектной структурой. В образцах, приготовленных с использованием ЦТАБ,  $\text{SnO}_2$  существует на поверхности катализатора в высокодисперсном состоянии, в то время как более крупные агрегаты образуются в случае образца цитратной серии.

Установлено, что повышение активности индивидуальных оксидов достигается за счет проявления синергетических эффектов между фазами, возникающими при добавлении одного или нескольких оксидных компонентов за счет образования границ раздела, участвующих в процессах окисления  $\text{CO}$  и сажи.

Показано, что метод приготовления катализаторов  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MnO}_x(\text{SnO}_2)$  определяет фазовый состав, пористую структуру, природу и распределение активных центров, что оказывает прямое влияние на наблюдаемую каталитическую активность в окислении  $\text{CO}$  и сажи. Наиболее активные образцы характеризуются комбинацией двух и более характеристик, включающих высокую удельную поверхность и размер пор, высокие значения микронапряжений и концентраций кислородных вакансий

различной природы, высокодисперсное состояние оксидов марганца или олова, высокие значения поглощения водорода при низких температурах, а также высокую долю адсорбированных на поверхности активных форм кислорода.

Таким образом, на втором году проекта будут синтезированы серии Ag-Cu катализаторов, нанесенных на наиболее активные носители, полученные на первом году выполнения проекта, методом пропитки по влагоемкости с использованием соответствующих нитратов и/или их аммиачных комплексов. В качестве оксидных носителей будут использованы образцы бинарных и тройных оксидов в системе CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>, полученные с использованием различных методов синтеза: цитратный золь-гель, темплатный с использованием ЦТАБ, сольвотермальный с использованием пропионовой кислоты.

Полученные результаты были представлены на двух всероссийских и двух международных конференциях. Опубликована 1 статья (M.V. Grabchenko, N.N. Mikheeva, G.V. Mamontov, V. Cortés Corberán, K.A. Litvintseva, V.A. Svetlichnyi, O.V. Vodyankina, and M.A. Salaev. Unraveling the structural and compositional peculiarities in CTAB-templated CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> catalysts for soot and CO oxidation. *Nanomaterials* 2023, 13, 3108. <https://doi.org/10.3390/nano13243108> (Q1, Scopus, WoS, РИНЦ)).