

УДК 546.128.13

Л.П. ОлексенкоКиївський національний університет ім. Тараса Шевченка
м. Київ, вул. Володимирська, 64, Україна, 01601

НАНОДИСПЕРСНІ МАНГАНУМІСНІ КАТАЛІЗАТОРИ ОКИСНЕННЯ СО

Ключові слова: манганумісні наносистеми, каталітична активність, окиснення СО

Досліджено вплив умов формування нанесених манганумісних наносистем на основі оксидних (Al_2O_3 , SiO_2) і цеолітних (ERI, ZSM-5) носіїв на каталітичну активність їх у реакції окиснення СО. Методами ДТА, РФА, ТЕМ, ЕСДВ та ТПВ-Н₂ встановлено, що неоднакова активність Mn-систем зумовлюється характером розкладу прекурсора, складом і розподіленням активної фази у поверхневому шарі носіїв, розміром наночастинок оксидів мангану, ступенем взаємодії їх із носіями і, як наслідок, різною кількістю активних центрів із високою здатністю до відновлення.

Вступ

Останнім часом велику увагу дослідників привертають завдяки своїм унікальним властивостям (оптичним, електронним, магнітним тощо) та перспективам застосування системи, що містять наночастилки [1–3]. Перехід від мікрокристалічних матеріалів до наноматеріалів призводить зокрема до різкого збільшення чутливості газових сенсорів [4]. Розмірний ефект значною мірою впливає й на активність нанесених систем у гетерогенно-каталітичних процесах, наприклад у реакції окиснення СО [5]. Слід зазначити, що нанесені системи, які містять *d*-метали, можуть виявляти різну активність залежно від умов формування їх, природи носія, кількості та розміру частинок нанесеного активного компоненту, розподілення їх та ступеня взаємодії активних центрів із поверхнею носія [6–8]. Вплив зазначених факторів на активність в окисненні СО детально вивчено для каталізаторів на основі металів платинової групи (Pt, Pd) [9]. Системи, що містять як нанесені активні компоненти оксиди *d*-металів, вивчено меншою мірою. Серед оксидів *d*-металів одними з найактивніших у реакції окиснення СО є оксиди мангану [10]. Тому метою цієї роботи було встановлення особливостей формування манганумісних систем на основі оксидних і цеолітних носіїв, дослідження морфології їх та складу каталітичного шару, а також впливу ступеня взаємодії активних центрів із носіями на активність Mn-систем в окисненні СО.

Експериментальна частина

Для одержання нанесених Mn-систем використовували як носії оксиди $\alpha-Al_2O_3$, SiO_2 («Силохром С-120») та висококремнеземні цео-

© Л.П. ОЛЕКСЕНКО, 2011

літи, що різняться за структурними характеристиками й силікатним модулем ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), – ERI (еріоніт) ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$) і цеоліт типу пентасил ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 42$). Питома поверхня носіїв, виміряна методом теплової десорбції аргону, для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZSM-5 та ERI становить 12, 112, 245 і 220 м²/г відповідно. Середній розмір пор для SiO_2 – 40–45 нм, а для Al_2O_3 він більший за 50 нм [11, 12]. Використані висококремнеземні цеоліти різняться за каналною структурою. У каркасі ZSM-5 існує система пор, яка складається з утворених десятичленими кільцями каналів, що перетинаються під прямим кутом [13]. Пориста структура ZSM-5 містить як прямі ($0,54 \times 0,56$ нм) канали, переріз яких має форму майже правильного кола, так і синусоїдальні канали ($0,51 \times 0,55$ нм) еліптичного перерізу. В ERI зигзагоподібні канали сполучено таким чином, що між ними залишаються великі порожнини розміром $1,5 \times 0,63$ нм, з'єднані одна з одною восьмичленими кисневими кільцями – вхідними вікнами невеличкого розміру ($0,36 \times 0,52$ нм) [13, 14]. Вміст води (Δm) у зразках немодифікованих носіїв, визначений за даними термогравіметричного аналізу, наведено в табл. 1.

Для приготування манганумісних систем носії таблетували ($P = 15$ МПа), подрібнювали й далі використовували фракцію з розміром частинок 0,5–1 мм. Попередню термообробку немодифікованих носіїв не проводили. Нанесені системи, що містять 10 мас.% Mn, одержували методом просочування носіїв розчином

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Формування манганумісних зразків здійснювали в інтервалі температур 20–500 та 20–700 °С при лінійному підвищенні температури зі швидкістю 2,5 °С/хв. Розклад прекурсора вивчали методом ДТА–ДТГ на дериватографі системи Ф. Паулік, Д. Паулік і А. Ердеї (наважка 0,5 г).

Електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) реєстрували на спектрометрі UV VIS «Specord M-40» в області 12 000–40 000 см⁻¹.

Дослідження каталітичної активності Mn-систем у реакції окиснення CO здійснювали у проточному реакторі в інтервалі температур 20–350 °С у реакційній газовій суміші 1% CO + 20% O₂ + 78% He з хроматографічним контролем складу реакційної суміші. Наважка зразка становила 0,25 г. Мірою активності каталізаторів була температура, за якої ступінь перетворення CO сягав 100% (T_{100}).

Термопрограмоване відновлення воднем (ТПВ H₂) нанесених систем здійснювали з хроматографічним контролем у проточній установці за атмосферного тиску з використанням газової суміші 10% H₂ + 90% Ar при лінійній швидкості нагрівання 10 °С/хв.

Фазовий склад та морфологію одержаних манганумісних наносистем досліджували відповідно методами рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3 й трансмісійної електронної мікроскопії з використанням електронографії за допомогою мікроскопа ПЕМ-125К «Selmi» за прискорювальної напруги 100 кВ.

Таблиця 1. Термічні характеристики носіїв, манганумісних систем та активність їх при окисненні CO

Носій	Δm , мг			X_{CO} , %/T, °С	
	20–150 °С	150–400 °С	20–500 °С		
ERI	11,0	6,8	18,4	98%/410 °С	98%/410 °С
ZSM-5	8,6	4,8	14,6	26%/410 °С	36%/480 °С
Al ₂ O ₃	3,5	1,5	5,5	13%/410 °С	27%/440 °С
SiO ₂	3,0	1,0	4,0	7%/410 °С	9%/424 °С
Зразок	Δm , мг		$\Delta T_{\text{форм}}$, °С	T_{100} , °С	
	20–500 °С	20–700 °С		I цикл каталізу	II цикл каталізу
Mn–ERI	124,0	125,0	325	286	284
Mn–ZSM-5	110,0	112,0	285	294	289
Mn–Al ₂ O ₃	91,5	92,0	225	315	315
Mn–SiO ₂	68,5	69,0	175	328	330

Результати досліджень та обговорення їх

Дослідження активності нанесених систем Mn–Al₂O₃, Mn–SiO₂, Mn–ZSM-5 і Mn–ERI, сформованих в інтервалі температур 20–500 та 20–700 °С, показало, що вищу активність у реакції окиснення СО виявляють Mn-системи, сформовані за температури від 20 до 500 °С. T₁₀₀ для них становить від 278 до 316 °С. Як видно з рис. 1, у багатоцикловому режимі ро-

боти каталізатори виявляють стійку активність – температура повного перетворення СО залишається практично незмінною в I і II циклах каталізу для Mn-систем на основі ZSM-5, Al₂O₃ та ERI (рис. 1а–в, криві 1, 2). Установлено, що найбільшу активність виявляють цеолітні системи Mn–ERI та Mn–ZSM-5, а найнижчу – Mn–SiO₂. Ряд активності каталізаторів (T_{форм} = 20–500 °С) з відповідними значеннями температури T₁₀₀ в I і II циклі каталізу можна записати так:

$$10\% \text{ Mn-ERI} > 10\% \text{ Mn-ZSM-5} > 10\% \text{ Mn-Al}_2\text{O}_3 > 10\% \text{ Mn-SiO}_2$$

$$T_{100} = 278-277 \quad T_{100} = 281-279 \quad T_{100} = 284-285 \quad T_{100} = 316-309 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Різниця в активності Mn-систем на носіях різної хімічної природи може пояснюватися відмінностями термічного розкладу прекурсора при формуванні каталізаторів і внаслідок цього різним характером взаємодії активного компонента з поверхнею носіїв та його різною дисперсністю. Зокрема вивчення у роботі [15] впливу структурно-розмірного фактора на каталітичні властивості оксидних наночастинок у реакції глибокого окиснення метану показало, що нанесені кобальтцирконієві оксидні наночастинок, які характеризуються більшою дисперсністю як носія (L = 12–13 нм), так і активного компонента (L ≤ 3 нм), виявляють найвищу активність.

За даними ДТА, розклад прекурсора Mn(CH₃COO)₂·4H₂O відбувається в кілька етапів, про що свідчить наявність трьох екстремумів при 70, 290 та 320 °С на кривій ДТА. Відомо [16], що при термолізі Mn(CH₃COO)₂·4H₂O у вакуумі, в атмосфері інертного газу або в атмосфері водню утворюється оксид мангану MnO. Оскільки ДТА–ДТГ-дослідження здійснювали на повітрі, то MnO, перебуваючи при підвищеній температурі в атмосфері O₂, може окиснюватися до Mn₂O₃, Mn₃O₄ чи MnO₂ [17]. При розкладі Mn(CH₃COO)₂ процес окиснення MnO відбувається у два етапи: на кривих ДТА зареєстровано екзотермічні ефекти при 290 та 320 °С, які можуть відповідати утворенню або твердого розчину MnO з надлишковим умістом кисню, або проміжної оксидної сполуки мангану, збагаченої киснем, MnO_x (1,7 < x < 1,15), та оксиду Mn₂O₃ (або

суміші оксидів Mn_xO_y). За даними ДТА, перетворення Mn(CH₃COO)₂·4H₂O закінчується при 320 °С; в атмосфері повітря при підвищенні температури можливі дальші фазові перетворення отриманих оксидів мангану [16, 17].

Вивчення термічної стійкості та температурних інтервалів формування нанесених систем зі вмістом Mn 10 мас.%, одержаних із Mn(CH₃COO)₂, методом ДТА показало, що розклад прекурсора на поверхні досліджених носіїв порівняно з об'ємним ацетатом мангану відбувається за вищої температури – від 370 до 420 °С (рис. 2). Загальні величини втрати маси (Δm) на кривих ТГ для досліджених каталізаторів більші, аніж теоретично обчислені, внаслідок видалення із зразків певної кількості фізично сорбованої води й води, що міститься в матриці носіїв. В інтервалі температур 20–500 °С значення Δm для Mn–SiO₂, Mn–Al₂O₃, Mn–ZSM-5 та Mn–ERI становлять 68,5 мг (13,7 мас.%), 91,5 мг (18,3 мас.%), 110 мг (22 мас.%) та 124 мг (24,8 мас.%) відповідно (рис. 2, табл. 1). Слід зазначити, що більші значення Δm зафіксовано для цеолітних Mn-систем, що мають найбільшу активність щодо окиснення СО, при формуванні зразків як до 500, так і до 700 °С. Високу активність зразків Mn–ERI та Mn–ZSM-5 можна пояснити повільним формуванням активної оксидної фази внаслідок розкладу прекурсора в ширшому інтервалі температур (ΔT_{форм}) (табл. 1). Про це свідчить більш пологий характер кривих ТГ для Mn–ERI та Mn–ZSM-5, зумовлений одночасним розкла-

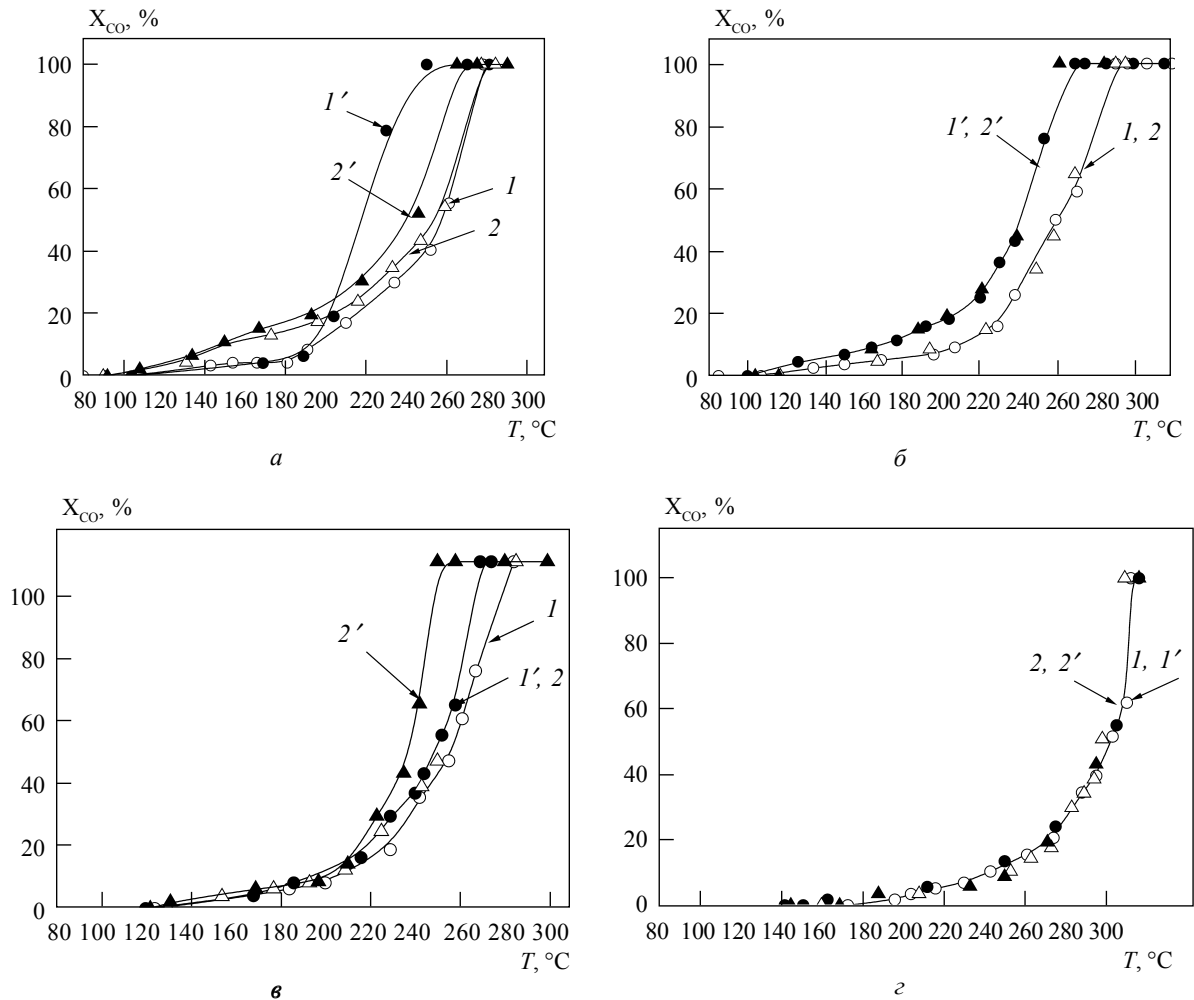


Рис. 1. Температурна залежність ступеня перетворення CO на зразках ($T_{\text{форм}} = 20\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$) Mn-ERI (а); Mn-ZSM-5 (б); Mn-Al₂O₃ (в); Mn-SiO₂ (г). 1, 1' – I цикл каталізу; 2, 2' – II цикл каталізу; 1, 2 – підвищення температури; 1', 2' – зниження температури

дом прекурсора й видаленням сорбованої води, порівняно з кривими втрати маси систем на оксидних носіях Mn-Al₂O₃ й Mn-SiO₂, на яких зафіксовано чіткі перегиби (рис. 2). За даними ДТА, для Mn-ERI й Mn-ZSM-5 температура завершення розкладу прекурсора вища на 40–70 °C, аніж для Mn-Al₂O₃ та Mn-SiO₂ (табл. 1). Одержані дані свідчать про найменшу швидкість розкладу Mn(CH₃COO)₂ на поверхні ERI й ZSM-5, що може сприяти утворенню найбільш дисперсних частинок активної фази на їхній поверхні

та спричинювати вищу активність цеолітних Mn-каталізаторів.

Це узгоджується з результатами TEM-дослідження Mn-систем, яке показало, що у випадку цеолітних систем Mn-ERI та Mn-ZSM-5 реалізується досить рівномірний розподіл дрібнодисперсних частинок нанесеної оксидної фази, розміри яких змінюються для Mn-ERI та Mn-ZSM-5 у межах 14–36 нм і 22–48 нм відповідно. Хаотичні «вкраплення» (27–43 нм) оксидів мангану в носії спостерігаються в системі

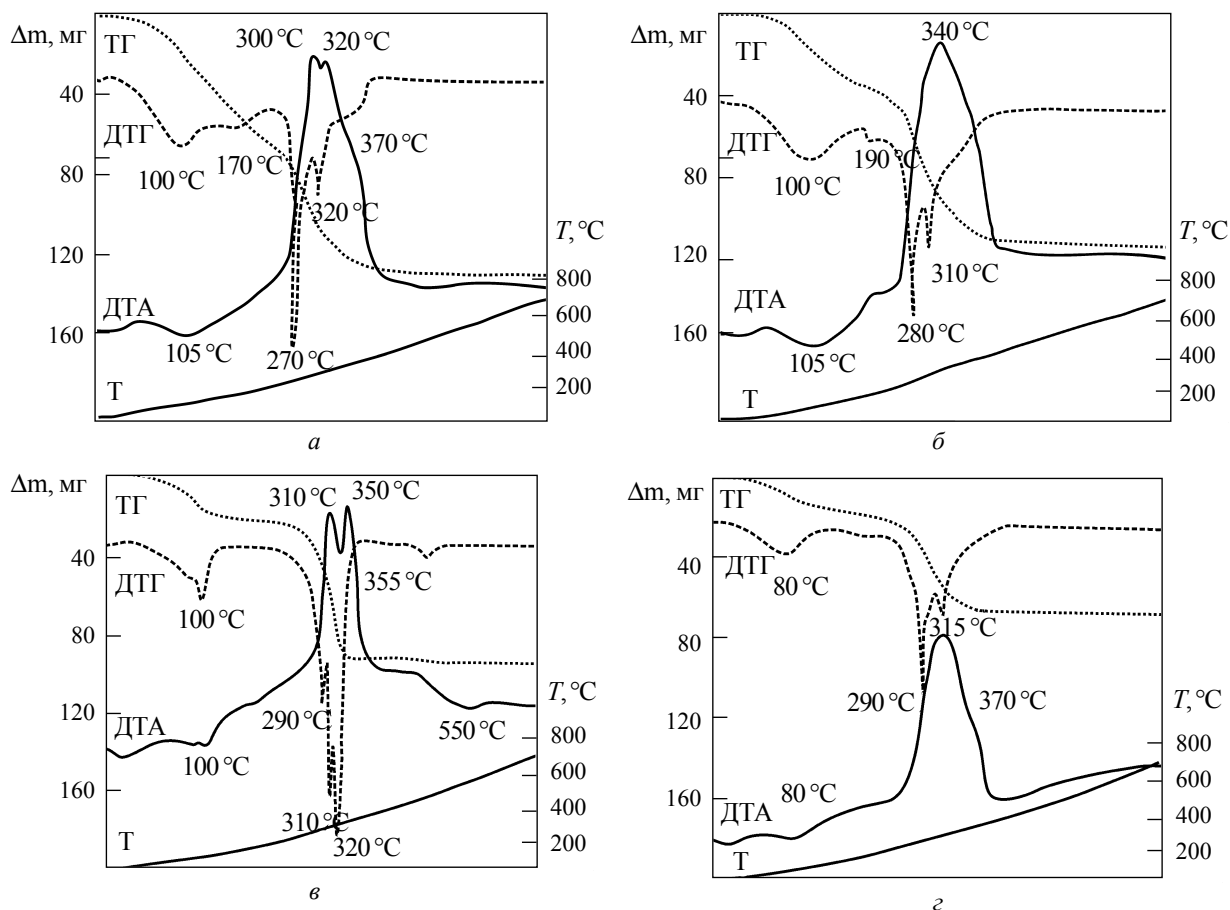


Рис. 2. Температурні та гравіметричні характеристики зразків Mn-ERI (а); Mn-ZSM-5 (б); Mn-Al₂O₃ (в); Mn-SiO₂ (г) за даними політермічного аналізу

Mn-Al₂O₃. Нерівномірний розподіл нанесеної активної фази розміром від 55 до 92 нм зафіксовано також для Mn-SiO₂. Мікрокристали частинок, що являють собою суміш носія й активної фази, в системі Mn-Al₂O₃ дають точкові електронограми. Для Mn-SiO₂ електронограми містять точкові рефлекси від хаотично розміщених полікристалітів активної фази на розмитих кільцях, обумовлених аморфним станом SiO₂. Від частинок дрібнодисперсної фази в Mn-ERI та Mn-ZSM-5 зареєстровано кільцеві електронограми, хоча в зразках інколи зустрічаються і більші частинки оксидів мангану ($L_{\max} = 86$ нм), про що свідчать поодинокі точкові рефлекси на кільцевих електронограмах.

Відмінності в активності Mn-систем можна пояснити не лише особливостями формування активної фази на поверхні носіїв, але й природою та складом активних центрів. Відомо, що оксид MnO, одержаний методом термічного розкладу у вакуумі оксалату чи карбонату мангану за температури від 350 до 800 °C, може існувати в активному й неактивному станах; в активному стані MnO здатний окиснюватися киснем повітря вже за кімнатної температури [16]. У досліджених системах окиснення утвореної на поверхні носіїв оксидної фази MnO відбувається за температури понад 170–200 °C. При цьому згідно зі значеннями T_{\max} екзотермічних піків на кривих ДТА й температурою макси-

мумів на кривих ДТГ в разі активніших зразків значне окиснення оксидної фази реєструється за нижчої температури (рис. 2). При цьому на кривих ТГ для Mn-систем має реєструватися збільшення маси. За даними ДТА встановлено, що для найменш активного Mn-SiO₂ на кривій ТГ відсутнє збільшення маси (рис. 2_с). Незначне збільшення Δm зареєстровано для Mn-Al₂O₃ в інтервалі температур 350–425 °C. У разі активніших зразків Mn-ERI та Mn-ZSM-5 збільшення маси на кривих ТГ невиразне та, ймовірно, маскується процесами одночасного видалення сильнозв'язаної цеолітної води. Одержані дані свідчать, що різницю в активності Mn-систем зумовлено поверхневими характеристиками носіїв, особливостями розкладу прекурсора й формування активної фази на носіях, реалізацією часткових структурних перетворень оксидної фази та наявністю певної взаємодії активної оксидної фази з поверхнею носія.

Відомо, що залежно від умов термічної обробки сполук мангану (температури, часу, природи прекурсора тощо) можна одержати оксидні продукти різного складу. Розкладання ацетату мангану на повітрі при 350 °C (0,5 год) веде до утворення Mn₃O₄ [18]. При підвищенні температури до 500 °C (2 год) під час термолізу Mn(CH₃COO)₂ утворюється оксид мангану переважно у вигляді Mn₂O₃ [19].

У поверхневому шарі досліджених Mn-катализаторів, сформованих в інтервалі температур 20–500 °C, утворена активна фаза являє собою суміш оксидів Mn₂O₃ та Mn₃O₄, як свідчать дані рентгенофазового аналізу. Наявність γ -модифікації Mn₂O₃ [20] із параметрами $a = 0,810$ нм, $c = 0,940$ нм і значеннями $2\theta = 17,99; 28,99; 32,68; 36,22; 37,64; 59,65^\circ$ (ID 06-0540, Cu-K α) та фази оксиду мангану Mn₃O₄ з параметрами $a = 0,580$ нм; $b = 0,636$ нм; $c = 0,974$ нм і значеннями $2\theta = 18,1; 31,92; 36,29; 38,35; 39,27; 47,85; 49,23^\circ$ (ID 16-0350) було встановлено для всіх досліджених зразків.

Про наявність у Mn-системах катіонів мангану в різних ступенях окиснення свідчать також електронні спектри дифузного відбиття. Аналіз ЕСДВ Mn-систем до та після каталізу показав наявність смуг поглинання (СП) при

19800–20000 см⁻¹, 28600 см⁻¹ і 39 200–39700 см⁻¹. СП близько 20000 см⁻¹ відповідають d–d-переходу (⁵E_g → ⁷T_{2g}) октаедрично координованих катіонів мангану Mn³⁺, що узгоджується з даними, одержаними для Mn(H₂O)₆³⁺ [21]. СП при 28600 см⁻¹ можна віднести до октаедрично координованих катіонів Mn²⁺ (перехід ⁶A_{1g} → ⁴T_g) [21, 22]. В ЕСДВ у спектральній області від 20000 см⁻¹ для менш активних систем Mn-Al₂O₃ й Mn-SiO₂ спостерігається значне неселективне поглинання, яке згідно з роботою [22] може бути приписано поглинанню частинками оксиду мангану відносно великого розміру. Для Mn-ZSM-5 неселективне поглинання значно слабше. У випадку найактивнішого Mn-ERI в ЕСДВ досить чітко спостерігаються СП в області 20000 см⁻¹ і при 28000 см⁻¹, що може свідчити про відносно більше диспергування активного компонента під час формування катализатора. Як зазначено в роботі [23], при зменшенні розміру частинок підвищується локалізація вільних носіїв заряду, що веде до зменшення неселективного поглинання. У випадку Mn-ERI і Mn-ZSM-5 рівень поглинання в ЕСДВ в області від 20000 см⁻¹ значно вищий, аніж у випадку Mn-систем на основі Al₂O₃ та SiO₂ як до, так і після каталізу.

Зіставлення співвідношень (A_1/A_2) різних станів катіонів мангану в ЕСДВ зразків, сформованих в інтервалі температур 20–500 °C, до та після каталізу за площами відповідних СП (A_1 20000 см⁻¹ та A_2 28000 см⁻¹) показало, що відносна кількість катіонів Mn³⁺ (20000 см⁻¹) після каталізу для Mn-систем зменшується порівняно з кількістю їх до каталізу: для Mn-ZSM-5 – в 1,7 раза, для Mn-Al₂O₃ – у 2 рази, для Mn-SiO₂ – у 5 разів. У випадку найактивнішого зразка Mn-ERI відбувається навіть незначне збільшення кількості катіонів Mn³⁺ – від 1,5 до 1,9, ймовірно, за рахунок утворення додаткових активних центрів унаслідок окиснення катіонів Mn²⁺. У нанесених Mn-системах, сформованих до 500 °C, після каталізу відносний уміст катіонів Mn³⁺ зменшується внаслідок відновлення їх під час каталітичної реакції. Різна здатність катіонів Mn³⁺ до окисно-відновних перетворень може зумовлювати існування різної кількості

активних центрів у поверхневому шарі каталізаторів і, відповідно, різну активність нанесених Mn-систем.

Для вивчення здатності до відновлення нанесених оксидів мангану в манганумісних каталізаторах та можливості реалізації певної взаємодії їх із поверхнею носіїв було зареєстровано ТПВ–H₂-спектри. Як видно з рис. 3, всі спектри нанесених Mn-систем мають схожий профіль. З огляду на фазовий склад нанесеної активної фази в досліджених каталізаторах і дані робіт [18, 19], згідно з якими оксиди мангану за здатністю до відновлення можна розташувати в такий ряд: MnO₂>Mn₂O₃>Mn₃O₄>MnO, мак-

симум поглинання водню в ТПВ–H₂-спектрах в області 370 °С можна віднести до відновлення оксиду мангану Mn₂O₃, що перебуває у високодисперсному стані [19] та практично не взаємодіє з поверхнею носіїв.

За вищої температури (400<T<500, °С) відбувається одночасне відновлення міцніше зв'язаних із носіями (або більших за розміром) частинок оксиду Mn₂O₃ й двовимірної дисперсної фази оксиду Mn₃O₄ [18], що існує в поверхневому шарі зразків та утворюється під час відновлення Mn₂O₃. За температури понад 500 °С, ймовірно, відновлюються тривимірні кристали об'ємної фази Mn₃O₄, які досить сильно взає-

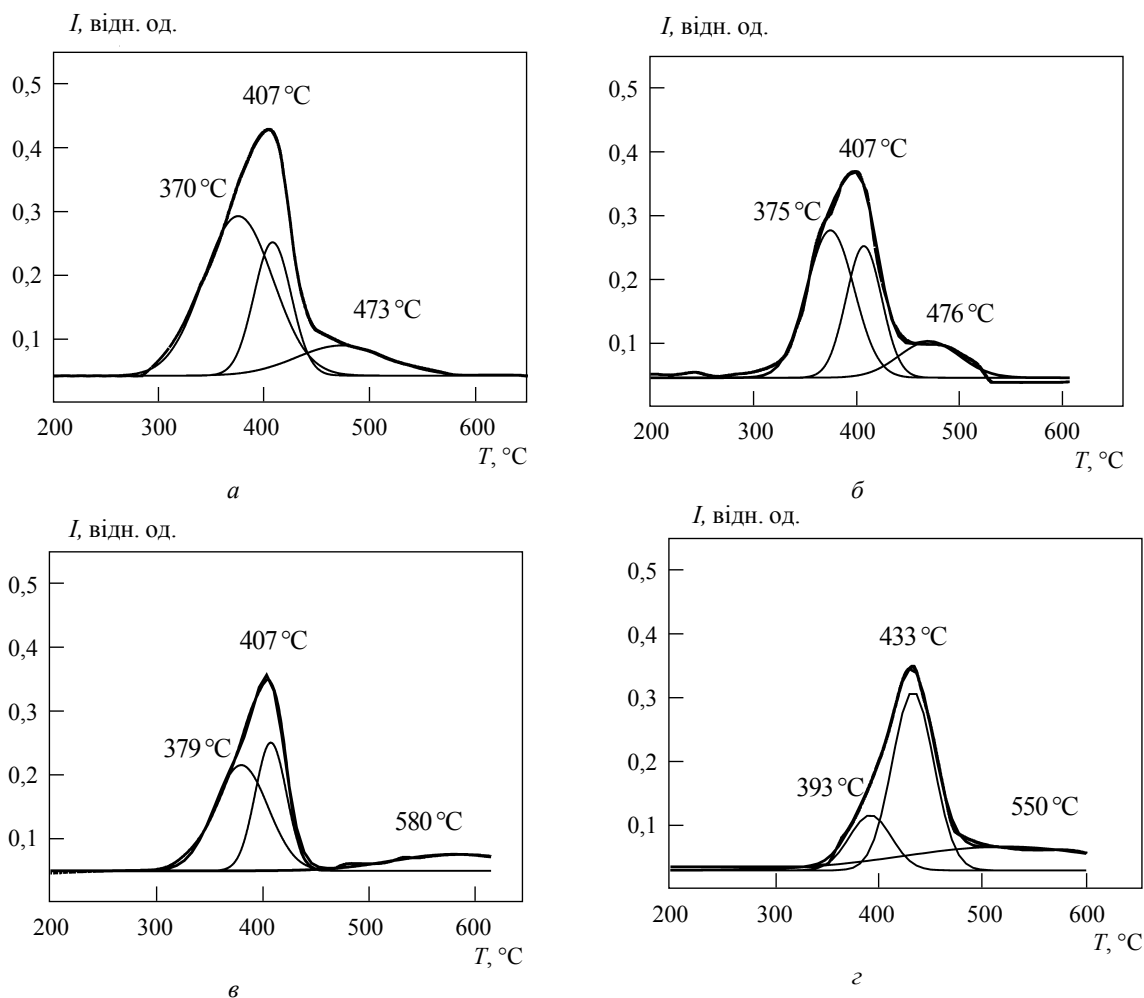


Рис. 3. Спектри ТПВ зразків Mn-ERI (а); Mn-ZSM-5 (б); Mn-Al₂O₃ (в); Mn-SiO₂ (г)

модіють із носіями. При відновленні нанесених оксидних сполук мангану в інтервалі температур 300–600 °С утворюється оксид MnO, який, своєю чергою, має порівняно низьку здатність до відновлення. Слід зазначити, що відновлення нанесеної оксидної фази завершується до 600 °С для всіх досліджених манганумісних систем (рис. 3).

Зіставлення активності Mn-катализаторів і відносного вмісту оксидів мангану, які мають різну здатність до відновлення на поверхні досліджених носіїв, показало: вищу активність мають Mn-ERI й Mn-ZSM-5, у поверхневому шарі яких міститься відносно більша кількість оксиду мангану Mn₂O₃, що відновлюється до 400 °С ($T_{\alpha}^{\max} < 400$ °С) та практично не взаємодіє з поверхнею носія.

У випадку Mn-Al₂O₃ й Mn-SiO₂, які мають нижчу активність порівняно з цеолітними Mn-системами, у ТПВ-спектрах, окрім максимумів поглинання водню при T_{α}^{\max} і T_{β}^{\max} , містяться максимуми поглинання водню з $T_{\gamma}^{\max} > 500$ °С. Ці максимуми відповідають відновленню частинок об'ємної фази Mn₃O₄, які характеризуються значною оксид-оксидною взаємодією з носієм. Наявність у поверхневому шарі оксидних носіїв фази Mn₃O₄, яка відновлюється при температурі понад 500 °С, спричинює відносно нижчу активність Mn-Al₂O₃ та Mn-SiO₂ порівняно з Mn-ERI й Mn-ZSM-5 за рахунок більшої міцності зв'язку кисню в них. Ця форма нанесеного оксиду мангану в Mn-системах практично не бере участі в каталітичному окисненні СО.

Оцінка відносного вмісту α -, β - й γ -форм мангану на поверхні катализаторів, здійснена за площами відповідних максимумів поглинання водню в ТПВ-спектрах, які пропорційні кількості

певної форми іонів мангану в складі оксидної фази на поверхні катализатора (A_{α} , A_{β} , A_{γ}), показала, що найактивніший Mn-ERI містить найбільшу кількість іонів мангану в α -формі ($T_{\max} = 370$ °С) (табл. 2).

За даними ТПВ-H₂ встановлено відповідність між активністю досліджених катализаторів і співвідношенням кількості водню, який витрачено на відновлення іонів мангану в α -формі до загальної кількості водню, потрібного для відновлення β - і γ -форм ($A_{\alpha} / A_{\beta} + A_{\gamma}$). Окрім цього, нижча температура початку відновлення в ТПВ-H₂-спектрах відповідає меншим розмірам частинок нанесених оксидів мангану.

На здатність до відновлення впливають як природа носія, так і умови формування катализаторів. Дослідження показало, що при підвищенні температури формування Mn-систем до 700 °С їхня активність дещо знижується. Причиною цього може бути як збільшення розміру частинок активної фази внаслідок часткового спікання їх за такої температури та підвищення ступеня взаємодії оксидів мангану з поверхнею носіїв, так і фазові перетворення нанесених оксидів та збільшення кількості їхніх важковідновлюваних форм у зразках. Оскільки здатність до відновлення нанесеної активної оксидної фази у поверхневому шарі носіїв різна, то й значення T_{100} та величина підвищення температури повного перетворення СО (ΔT_{100}) для зразків, сформованих до 700 °С, змінюються неоднаково (табл. 1).

Різна активність нанесених систем також залежить від фазового складу оксидів мангану. Зміна фазового складу поверхневого шару зразків, а саме зменшення відносної кількості оксиду Mn₂O₃ й, відповідно, збільшення кількості фази MnO на поверхні досліджених носіїв, може відбуватися зокрема при підвищенні температури-

Таблиця 2. Характеристики спектрів ТПВ манганумісних нанорозмірних систем

Зразок	T_{α}^{\max} <400 °С	T_{β}^{\max} 400–500 °С	T_{γ}^{\max} >500 °С	Вміст форм, %			$\frac{A_{\alpha}}{A_{\beta}+A_{\gamma}}$
				α	β	γ	
Mn-ERI	370	407; 473	–	59	26; 15	–	1,44
Mn-ZSM-5	375	407; 476	–	50	34; 16	–	1,00
Mn-Al ₂ O ₃	379	407	580	48	34	18	0,92
Mn-SiO ₂	393	433	550	16	51	33	0,19

ри формування каталізаторів від 500 до 700 °С. Окрім цього, при температурі близько 670 °С [16] відбувається фазовий перехід оксиду мангану $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Це може породжувати різну зміну активності зразків на поверхні носіїв різної хімічної природи.

Ряд активності манганумісних систем, сформованих до 700 °С, зберігається в I та II циклі каталізу й цілком збігається з рядом активності зразків, сформованих до 500 °С: $10\% \text{ Mn-ERI} > 10\% \text{ Mn-ZSM-5} > 10\% \text{ Mn-Al}_2\text{O}_3 > > 10\% \text{ Mn-SiO}_2$. Слід зазначити, що за найвищими зареєстрованими ступенями перетворення монооксиду вуглецю (X_{CO} , %) та його значеннями при 410 °С (табл. 1) аналогічний ряд активності одержано й для немодифікованих носіїв.

Висновки

Таким чином, під час дослідження було показано, що манганумісні нанесені системи виявляють досить високу активність у багатоцикловому режимі роботи. За даними ТЕМ, ДТА, ЕСДВ, РФА та ТПВ- H_2 встановлено, що різну активність нанесених Mn-систем зумовлено характером розкладу прекурсора, складом нанесеної активної фази, її розподілом у поверхневому шарі носіїв, розміром кристалітів оксидів мангану, ступенем взаємодії їх із носіями і, як наслідок, різними за природою та кількістю активними центрами. Виявлено, що найвищу активність серед Mn-каталізаторів, сформованих до 500 °С, мають цеолітні системи Mn-ERI та Mn-ZSM-5, де утворюються високодисперсні наночастинки оксидів мангану, які характеризуються порівняно слабкою взаємодією з носієм і містять на поверхні найбільшу кількість активних центрів – катіонів мангану з високою здатністю до відновлення та високою реакційною здатністю в окисно-відновних циклах каталітичної реакції. Установлено, що в досліджених системах значну активність забезпечують наночастинки оксиду мангану Mn_2O_3 з великою поверхневою рухомістю кисню.

Исследовано влияние условий формирования нанесенных марганецсодержащих наносистем на основе оксидных (Al_2O_3 ,

SiO_2) и цеолитных (ERI, ZSM-5) носителей на их каталитическую активность в реакции окисления CO. Методами ДТА, РФА, ТЭМ, ЭСДО и ТПВ- H_2 установлено, что различная активность Mn-систем обуславливается характером разложения прекурсора, составом и распределением активной фазы в поверхностном слое носителей, размером наночастиц оксидов марганца, степенью их взаимодействия с носителями и, как следствие, разным количеством активных центров, имеющих высокую способность к восстановлению.

Ключевые слова: марганецсодержащие наносистемы, каталитическая активность, окисление CO

The influence of conditions formation of loaded Mn-containing nanosystems on the base of oxide (Al_2O_3 , SiO_2) and zeolite (ERI, ZSM-5) carriers on their catalytic activity in reaction of CO oxidation was investigated. By methods of DTA, XRD, TEM, ESDR and TPR- H_2 was established that the difference in activity of Mn-systems is determined by different character of precursor decomposition, composition and distribution of active phase in the surface carrier's layer, size of manganese oxides nanoparticles, intensity of their interaction of carriers and, as a result, by different quantity of active centers with high ability to reduction.

Key words: Mn-containing nanosystems, catalytic activity, CO oxidation

1. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Самойленко З.А. Самоорганизация структуры в материалах различной природы. – К.: Академперіодика, 2002. – 167 с.
2. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. – 2001. – 70, № 3. – С. 203–238.
3. Глинчук М.Д., Рагуля А.В. Наноферроики. – К.: Наукова думка, 2010. – 321 с.
4. Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1991. – 5, N 1–4. – P. 7–19.
5. Effect of treatments on gold nanoparticles: Relation between morphology, electron structure and catalytic activity in CO oxidation / L. Guzzi, D. Horvath, Z. Paszti, G. Peto // Catalysis Today. – 2002. – 72, N 1–2. – P. 101–105.
6. Alekseev O.S., Nosova L.V., Ryndin Yu.A. Formation and properties of dispersed Pd particles over graphite and diamond // New Frontiers in Catalysis: Proc. 10th Intern. Congr. Catal., Budapest (Hungary); Eds. Guzzi L., Solymosi F., Tetenyi P. – Amsterdam: Elsevier, 1992. – P. 837–847.
7. Oleksenko L.P., Yatsimirsky V.K., Lutsenko L.V. Influence of preparation conditions of mixed-valence Con+/ZSM-5 zeolites on their adsorption and catalytic properties in CO oxidation // Adsorption Science and Technology. – 2002. – 20, N 4. – P. 371–379.

8. *Vibrational spectroscopy of CO adsorbed on supported ultra-small transition metal particles and single metal atoms* / M. Frank, R. Kühnemuth, M. Bäumer, H.-J. Freund // *Surface Science*. – 2000. – **454–456**, N 1–3. – P. 968–973.
9. *Gracia F.J., Bollman L., Miller J.T. EXAFS, in situ FTIR, and CO oxidation activity of Pt supported catalysts: Effect of Cl and particle size on the state of the active surface* // *EuropaCat-VI: The European Catal. Forum*, 2003. – Innsbruck (Austria), 2003. – P. 2056.
10. *Holodets G.I. Heterogeneous catalytic reaction involving molecular oxygen*. – Amsterdam: Elsevier Sc. Publ., 1983. – 567 p.
11. *Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Сердан А.А. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии*. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
12. *Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители: Справочник*. – М.: Химия, 1972. – 320 с.
13. *Химическая энциклопедия: В 5 т. / Под ред. Н.С. Зефилова*. – М.: БРЭ, 1999. – Т. 5. – 783 с.
14. *Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита*. – М.: Мир, 1976. – 784 с.
15. *Канцерова М.Р., Орлик С.Н., Казимиров В.П. Влияние структурно-размерного фактора на каталитические свойства кобальтциркониевых оксидных наночастиц в реакции глубокого окисления метана* // *Теор. и эксперимент. химия*. – 2004. – **40**, № 4. – С. 238–244.
16. *Роде Э.Я. Кислородные соединения марганца*. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 398 с.
17. *Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия: В 2 т.* – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.
18. *Weimin W., Yongnian Y., Jiayu Z. Preparation and characterization of alumina supported trimanganese tetroxide catalysts* // *Applied Catalysis A: General*. – 1995. – N 131. – P. 189–206.
19. *Liu Y., Luo M., Wei Z. Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts* // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – N 29. – P. 61–67.
20. *Powder diffraction file, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1974, N 21–1250.*
21. *Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: В 2 т.* – М.: Мир, 1987. – Т. 2. – 445 с.
22. *Марданова Н.М., Ахвердиев Р.Б., Талышинский Р.М. Окисление монооксида углерода на катализаторе (Cu, Cr, Mn)/ γ -Al₂O₃ различного генезиса* // *Кинетика и катализ*. – 1996. – **37**, № 1. – С. 90–95.
23. *Кочубей Д.И., Кривенцов В.В., Кустова Г.Н. Исследование термоактивации алюмо-марганцевого катализатора дожигаания методами ИК-, УФ-спектроскопии и EXAFS* // *Кинетика и катализ*. – 1998. – **39**, № 2. – С. 294–301.