

МЕДЬМАРГАНЦЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОСНОВЕ СМЕШАННОГО ОКСИДА CuMnO_2 Н.А. Соковиков^{1,2}, Д.А. Свинцицкий¹, В.М. Метальникова^{1,2},
С.В. Черепанова¹, А.И. Боронин¹¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: sad@catalysis.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, РоссияСтатья поступила
05.04.2023С доработки
26.04.2023Принята к публикации
26.04.2023

Изучены условия синтеза рентгенографически однофазного смешанного оксида CuMnO_2 со структурой типа креднерит. Проведены каталитические испытания в реакции окисления СО для полученных образцов в зависимости от температуры их синтеза и величины рН исходного раствора. Структурные особенности, состав и состояние поверхности, а также термическая стабильность образцов медьмарганцевых смешанных оксидов исследованы с помощью методов рентгеновской дифракции (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и термогравиметрии (ТГА) соответственно. Установлено, что образцы смешанного оксида CuMnO_2 со структурой креднерита демонстрируют заметную каталитическую активность при температуре реакции выше 40 °С. Из данных РФА и ТГА следует, что нагрев медьмарганцевого катализатора в реакционной смеси $\text{CO}+\text{O}_2$ до 350 °С вызывает фазовый переход, при котором образуются частицы со структурой шпинели $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$ и характеризующиеся наибольшей каталитической активностью. По данным метода РФЭС формирование шпинельной структуры на поверхности активных частиц сопровождается появлением характерного пика $\text{Cu } 2p_{3/2}$ с энергией связи ~930.7 эВ. На основании проведенной корреляции структура–активность показано, что частицы CuMnO_2 со структурой типа креднерит могут выступать в качестве предшественника для получения высокоэффективного медьмарганцевого катализатора для низкотемпературного окисления СО.

DOI: 10.26902/JSC_id112370
EDN: WVJYUC**Ключевые слова:** медь, марганец, гопкалит, окисление СО, шпинель, креднерит, гетерогенный катализ.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что угарный газ представляет огромную опасность для живых организмов, так как сродство гемоглобина к нему в 200 раз выше, чем к кислороду [1]. В связи с этим даже небольшие концентрации СО в атмосфере могут приводить к гипоксии вплоть до летального исхода. В крупных городах выхлопные газы – основной источник монооксида углерода [2], появляющегося в результате неполного сгорания топлива. Ввиду стремительного роста городов и производства машин на сегодняшний день нейтрализация СО является важнейшей проблемой для науки и промышленности. Эффективная утилизация СО возможна путем каталитического окисления в более безопасный углекислый газ. Реализовывать этот процесс при комнатной тем-

пературе способны катализаторы на основе золотых [3–5] и платиновых металлов [6–10], оксидные системы на основе Co_3O_4 [11–13], а также меди и марганца (гопкалиты) [14–16]. Гопкалитовые катализаторы выгодны из-за невысокой стоимости. Первый гопкалитовый катализатор разработан более 100 лет назад [17] и широко применяется в промышленности, в системах жизнеобеспечения, в бытовых очистителях воздуха, а также для разложения озона [18, 19].

Описание структуры гопкалитового катализатора затруднено, так как активная форма катализатора находится в аморфном состоянии [20–22]. Это усложняет анализ структуры активного компонента и активной поверхности гопкалитового катализатора. В связи с указанным систематичное изучение различных медьмарганцевых смешанных оксидов заданной структуры (например, шпинель $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$ при $1.0 \leq y \leq 1.5$, креднерит CuMnO_2) способствует установлению причин низкотемпературной каталитической активности подобных материалов, в том числе гопкалитового катализатора. Имеется множество работ по исследованию каталитических свойств шпинели $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$ [15, 23, 24], а также смеси оксидов меди и марганца [25–30], в ходе которых обнаружена высокая активность таких систем в окислении CO при комнатной температуре.

Приготовление смешанного оксида CuMnO_2 возможно при твердофазном спекании [31], соосаждении [32] или гидротермальном синтезе в диапазоне температур 80–210 °С [33–35]. Например, в [36] обсуждается влияние условий гидротермального синтеза (температуры, концентрации щелочи) на фазовый состав и структуру смешанного оксида меди и марганца. Показано, что за счет изменения условий синтеза можно варьировать дисперсность частиц CuMnO_2 со структурой креднерита, а также исключить образование окристаллизованных соединений другого состава (примесных фаз). В отличие от структурных данных, сведения о каталитической активности оксида CuMnO_2 представлены противоречиво и недостаточно подробно [32, 37]. В [37] сообщается о низкой каталитической активности CuMnO_2 в окислении CO , обнаруженной только при температуре ~70 °С. В то же время в другой публикации авторы заявляют о высокой активности частиц CuMnO_2 в сухом окислении CO при комнатной температуре [32]. Более того, каталитические свойства креднерита CuMnO_2 не рассматриваются во взаимосвязи с данными для других фаз и составов медьмарганцевой системы, включая шпинели $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$, смеси оксидов меди и марганца и гопкалитовый катализатор.

Изучение каталитических свойств частиц CuMnO_2 и установление корреляции активности с состоянием их поверхности и структурными превращениями в ходе реакции представляет собой важную задачу для понимания особенностей функционирования гопкалитового катализатора. В настоящей работе подобраны условия приготовления частиц CuMnO_2 со структурой креднерита, охарактеризованы их каталитические свойства в реакции окисления CO в зависимости от условий синтеза и в сопоставлении с другими медьмарганцевыми оксидными системами. Установлено, что активация смешанного оксида меди и марганца обусловлена появлением поверхностных или объемных частиц со структурой шпинели $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов. Медьмарганцевые смешанные оксиды готовили с помощью гидротермального синтеза при использовании $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ) и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) в качестве исходных реагентов. Нитраты металлов в эквимольном соотношении растворяли в 30 мл дистиллированной воды. К полученному раствору прикапывали 40 мл заранее приготовленного раствора КОН определенной концентрации. При этом наблюдали выпадение темно-коричневого осадка. Количество КОН подбирали так, чтобы величина рН итогового раствора была в диапазоне 9–13. Осадок с раствором помещали в тефлоновый стакан внутри автоклава и выдерживали при температуре 80 °С, 120 °С и 180 °С в течение 24 ч. После охлаждения раствор над осадком сливали, осадок многократно промывали дистиллированной водой, фильтровали и сушили при 80 °С в течение 6 ч. В работе представлены данные для образцов: (1) приготовленных при рН, близком к 12, с вариацией температуры гидротермального синтеза (серия CuMn-1); (2) приготовленных при 80 °С с вариацией рН исходного раствора в диапазоне от 9.6 до 13.1 (серия CuMn-2); (3) приготовленных при 80 °С и рН=13.1 (серия CuMn-3).

Физико-химическое охарактеризование. Данные рентгеновской дифракции получены на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 0.154184$ нм) в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ с шагом 0.02° и скоростью 1 град./мин, применялся линейный детектор Mythen2R 1D (Dectris) с угловым диапазоном 7.0° . Для фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF-4+. Уточнение параметров решетки проведено полнопрофильным методом Ритвелда с помощью программного пакета TOPAS [38] и структурных данных из базы ICSD. Средние размеры кристаллитов определялись из параметров профиля пиков (ширина, соотношение компонент Гаусса и Лоренца) методом Войт-анализа в программе TOPAS.

Регистрация фотоэлектронных спектров проводилась на спектрометре KRATOS ES300 (излучение AlK_α , мощность рентгеновской трубки 100 Вт). Калибровку прибора осуществляли по положению максимума пиков $\text{Au } 4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (932.7 эВ), определенных для поверхности очищенных фольг металлического золота и меди соответственно. Образцы характеризовались достаточной проводимостью, что обеспечивало отсутствие эффекта подзарядки. Состав поверхности определяли по интегральным площадям отдельных линий с учетом рассчитанных факторов атомной чувствительности [39]. Детальный анализ спектров, включая процедуры сглаживания, вычитания фона по методу Ширли, разложения линий на индивидуальные компоненты и их интегрирование, проводили с использованием программного обеспечения XPS-Calcul [40–42]. Удельную поверхность измеряли на приборе ASAP 2400 (Micromeritics corp. USA) с помощью низкотемпературной адсорбции N_2 в соответствии с теорией БЭТ. Термическую стабильность исследовали методом термогравиметрии (ТГА) на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH) при скорости нагрева 10 °С/мин. Скорость подачи воздуха на образец – 30 мл/мин, скорость подачи гелия – 20 мл/мин.

Каталитические свойства. Каталитические испытания осуществляли в установке проточного типа с применением ИК-Фурье-спектрометра I1801 (MIDAC, США) для анализа газовой смеси. Навеска катализатора – 0.3 г. Для тестирования активности использовали смесь 0.24% CO и 1% O_2 в аргоне, подаваемую со скоростью 200 $\text{cm}^3/\text{мин}$ (время контакта – 0.075 с). Скорость нагрева – 10 °С/мин. Образцы тестировались в циклическом режиме с трехкратным нагревом катализатора в смеси $\text{CO}+\text{O}_2$ с промежуточным охлаждением до -10 °С. В работе представлены данные, полученные в ходе третьего нагрева катализатора в реакционной смеси. Для оценки скорости реакции окисления CO при 25 °С (W_{25}) и значения энергии активации (E_a) выбирали начальный участок кривой конверсии CO (X_{CO} в диапазоне $5\text{--}20\%$, X – величина конверсии), представленный в Аррениусовских координатах.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние условий приготовления. Для приготовления смешанного оксида меди и марганца CuMnO_2 со структурой крелнерита проводили варьирование температуры гидротермального синтеза (серия CuMn-1) и величины рН исходного раствора (серия CuMn-2). На рис. 1 представлены соответствующие рентгенограммы. Для образцов из серии CuMn-1 основной кристаллической фазой выступали частицы CuMnO_2 со структурой типа крелнерит (PDF4#04-012-9555), тогда как дополнительные окристаллизованные фазы были представлены частицами CuO (PDF4+#04-007-0518) и/или Mn_3O_4 (PDF4+#04-015-2577). При этом суммарное количество таких возрастало от 1 вес.% до 8 вес.% при росте температуры синтеза от 80 °С до 180 °С (табл. 1). Это сопровождалось увеличением средних размеров кристаллитов частиц крелнерита (D), тогда как другие структурные характеристики (объем элементарной ячейки V , параметры решетки a , b и c) значительно не изменялись.

В дальнейшем для приготовления частиц крелнерита выбрана температура синтеза 80 °С, при которой проводили исследование по влиянию величины рН исходного раствора на итоговый фазовый состав формируемых частиц (рис. 1b). Установлено, что при $\text{pH} < 10$ целевая фаза крелнерита не образуется, а продуктом реакции оказываются частицы тетрагональной шпинели Mn_3O_4 и оксидов меди CuO и Cu_2O (PDF4+#04-016-6875). При $\text{pH} = 11.8$ вклад частиц крелне-

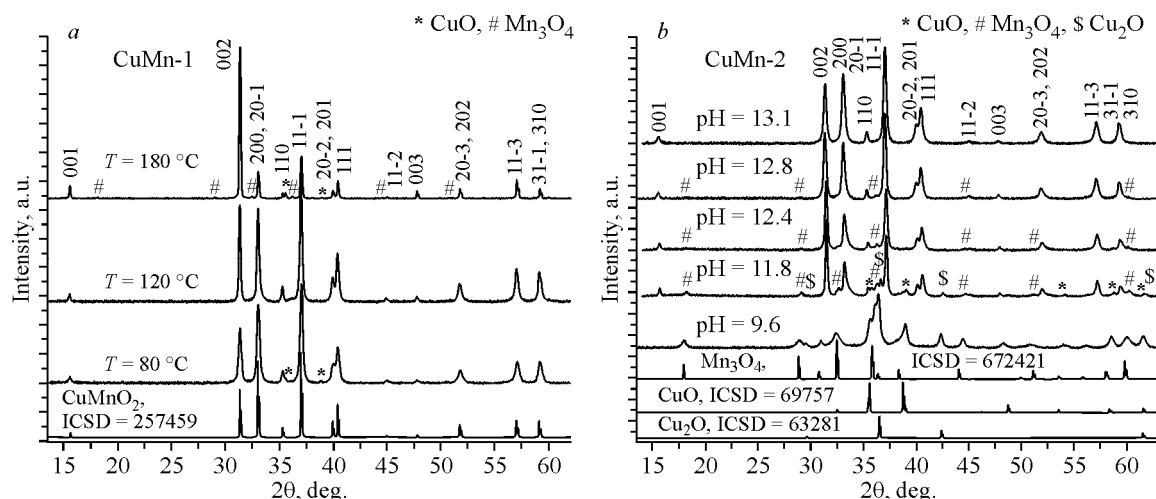


Рис. 1. Рентгенограммы исходных образцов из серий CuMn-1 (варьирование температуры гидротермального синтеза) (а) и CuMn-2 (варьирование pH исходного раствора) (b)

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав изученных медьмарганцевых образцов и структурные параметры для частиц крелнерита (по данным метода Ритвельда) в их составе

Условия получения образцов	CuMnO ₂						Mn ₃ O ₄	CuO	Cu ₂ O	Cu _y Mn _{3-y} O ₄
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	D, нм	N, вес.%	N, вес.%			
T, °C	CuMn-1									
80	5.5906(2)	2.8819(1)	5.8871(2)	92.0	27	99	–	1	–	–
120	5.5931(2)	2.8825(1)	5.8890(2)	92.1	40	98	2	–	–	–
180	5.5926(7)	2.8817(3)	5.8870(7)	92.1	>100	92	5	3	–	–
pH	CuMn-2									
9.6	–	–	–	–	–	–	58	24	18	–
11.8	5.5870(7)	2.8828(3)	5.8909(7)	92.0	30	68	20	8	4	–
12.4	5.5902(8)	2.8844(4)	5.8940(8)	92.4	34	90	10	–	–	–
13.1	5.5884(3)	2.8825(2)	5.8893(2)	92.0	38	100	–	–	–	–
Обработка	CuMn-3									
Исходный	5.5857(3)	2.8821(1)	5.8897(3)	92.0	22	100	–	–	–	–
CO+O ₂ , 250 °C	5.5850(10)	2.8814(7)	5.8895(10)	91.9	16	100	–	–	–	–
Ar, 350 °C	5.5850(7)	2.8807(4)	5.8895(7)	91.9	17	100	–	–	–	–
CO+O ₂ , 350 °C	–	–	–	92.1	13	10	–	–	–	90

Примечания: Угол β в рамках уточнения структуры крелнерита для всех образцов был близким к 104.0±0.1°. N обозначает массовое содержание фазы в составе образца.

рита (CuMnO₂) становился преобладающим (68 вес.%), и лишь при pH > 13 удалось избежать формирования окристаллизованных примесей. В соответствии с диаграммой Пурбе для соединений марганца [43] увеличение pH раствора уменьшает электрохимический потенциал перехода Mn²⁺ в Mn³⁺. Окисление марганца в сильнощелочной среде за счет сопряженного перехода Cu²⁺ в Cu⁺ способствует образованию частиц CuMnO₂ без примесей индивидуальных оксидов. Средний размер кристаллитов частиц CuMnO₂ в составе образцов из серии CuMn-2 составлял 30–40 нм (табл. 1). При этом, каких-либо строгих корреляций между величиной pH и структурными параметрами для частиц крелнерита в составе приготовленных образцов установлено не было.

Сопоставление каталитических характеристик различных медьмарганцевых катализаторов

Условия получения образцов	$W_{25} \times 10^{-15}$, молекулы/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$)	T_{50} , °C	E_a , кДж/моль	S , $\text{м}^2/\text{г}$
T , °C	CuMn-1			
80	1.2	83	26 ± 2	29
120	1.6	102	30 ± 2	12
180	2.9	122	18 ± 2	8
pH	CuMn-2			
9.6	6.9	19	39 ± 2	56
11.8	1.1	71	31 ± 2	25
12.4	1.2	79	44 ± 2	26
13.1	1.3	78	28 ± 2	31
Предобработка	CuMn-3			
Ar, 350 °C	1.4	77	33 ± 2	28
CO+O ₂ , 250 °C	1.3	78	28 ± 2	31
CO+O ₂ , 350 °C	8.1	33	37 ± 2	26

Структурные характеристики и размеры кристаллитов для обсуждаемых примесных частиц (Mn_3O_4 , CuO , Cu_2O и др.) приведены в табл. S1 (табл. S1, Supplementary Materials*).

Термогравиметрия. Образец CuMn-3, представляющий собой частицы CuMnO_2 со структурой типа крелдерит, изучен с помощью метода термогравиметрии при нагреве в потоке воздуха и гелия (рис. 2). При нагревании до 250 °C в обеих средах наблюдали потери 1.2 вес.% в связи с удалением адсорбированной воды и поверхностных примесных групп ($\text{OH}^- / \text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$). Нагрев в гелии до 900 °C сопровождался дополнительной потерей 0.5 вес.%, который не может быть отнесен к значимым структурным превращениям. В частности в работе отмечается устойчивость структуры крелдерита в инертной среде вплоть до 950 °C [44]. Повышение общей массы

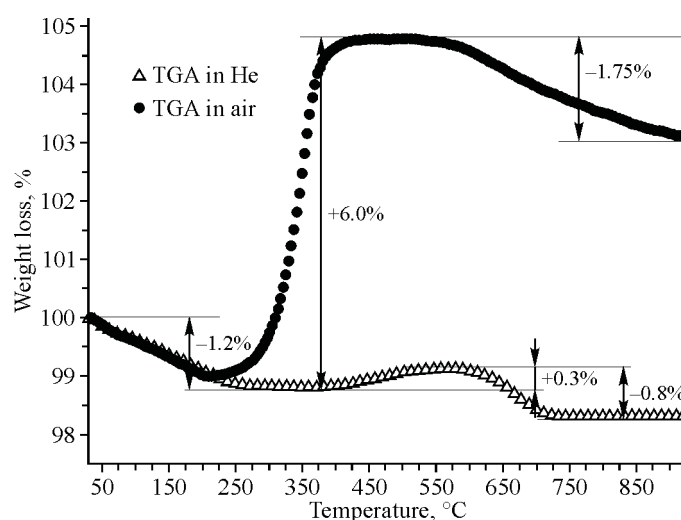


Рис. 2. Кривые ТГА, полученные для образца CuMn-3 в ходе нагрева в воздушной и инертной (He) средах

* Supplementary materials для этой статьи доступны для авторизованных пользователей по ссылке doi 10.26902/JSC_id112370.

на 0.3 вес.% в области 450–650 °С связано, вероятно, с поглощением примесного в гелии кислорода. В случае нагрева в потоке воздуха наблюдали заметный прирост массы образца (~6 вес.%) в диапазоне 250–450 °С, как результат поглощения кислорода вследствие окисления меди и марганца, а также формирования шпинельной структуры $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$ и частиц CuO [44, 45]. В случае прироста массы, близкого к 6.0 вес.%, рассчитанное значение y равно 1.23. При нагреве на воздухе выше 550 °С образец характеризовался потерей массы вплоть до 1.75 вес.%, что связано с удалением кислорода из шпинельной структуры без выраженного фазового перехода [46].

Каталитические свойства. Серии образцов CuMn-1 и CuMn-2 испытаны в качестве катализаторов в реакции окисления CO . Соответствующие каталитические кривые в виде зависимости конверсии CO от температуры представлены на рис. 3. Для всех образцов показаны кривые, полученные в ходе третьего нагрева в смеси $\text{CO}+\text{O}_2$, что соответствует стабильному состоянию активной поверхности медьмарганцевых катализаторов (рис. S1, Supplementary materials*). По мере роста температуры гидротермального синтеза от 80 °С до 180 °С наблюдали сдвиг конверсии CO в сторону больших температур: повышение температуры 50-процентной конверсии (T_{50}) от 83 °С до 122 °С (табл. 2), которое означало ухудшение общей каталитической активности. В области температур реакции ниже 70 °С (конверсии CO – не более 20 %) проведено сопоставление каталитической активности (W) в расчете на величину удельной поверхности (S). С ростом температуры синтеза от 80 °С до 180 °С величина S для образцов CuMn-1 уменьшалась от 29 m^2/g до 8 m^2/g . Удельная каталитическая активность, рассчитанная при 25 °С (W_{25}), представлена для испытанных образцов в табл. 2. Несмотря на близкие значения удельной активности, наиболее высокое значение W_{25} соответствовало образцу CuMn-1 , синтезированному при 180 °С (рис. 3b). Причиной повышенной активности образца CuMn-1 ($T = 180$ °С) может выступать повышенная концентрация частиц Mn_2O_3 и CuO в его составе, которые также обладают низкотемпературной активностью в реакции окисления CO [47, 48].

Каталитические кривые конверсии CO для серии образцов CuMn-2 , приготовленной с варьированием значения рН исходного раствора, представлены на рис. 3с. При $\text{pH} > 11$ значения удельной поверхности, как и каталитические характеристики таких образцов (W_{25} , T_{50}), были близкими друг к другу, они согласуются также с данными для образца CuMn-1 , полученного при 80 °С

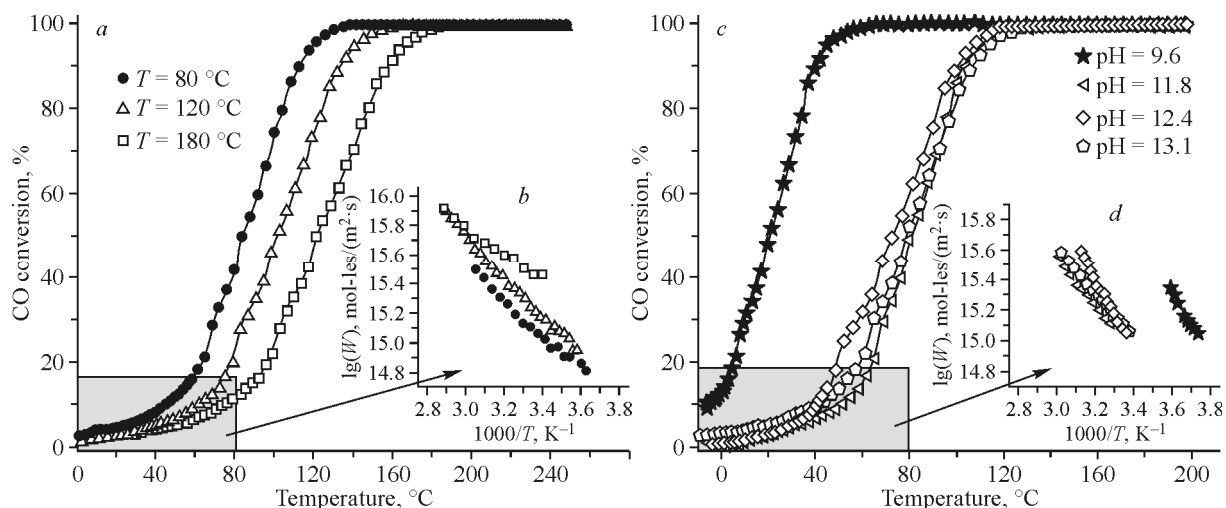


Рис. 3. Каталитические кривые конверсии CO , измеренные в ходе третьего нагрева образцов из серий CuMn-1 (a) и CuMn-2 (c) в реакционной смеси. На вставках (b) и (d) приведены графики зависимости удельной скорости окисления CO в Аррениусовских координатах

* Supplementary materials для этой статьи доступны для авторизованных пользователей по ссылке doi 10.26902/JSC_id112370.

(табл. 2). В случае $\text{pH} = 9.6$ наблюдали повышенную каталитическую активность медьмарганцевого катализатора, что проявлялось в существенном сдвиге кривой конверсии CO в сторону меньших температур ($T_{50} = 19^\circ\text{C}$). Значение удельной активности W_{25} более чем в 5 раз превышало таковое для образцов, приготовленных при $\text{pH} > 11$. Улучшенные каталитические характеристики образца CuMn-2 ($\text{pH} = 9.6$) в сравнении с другими медьмарганцевыми катализаторами, вероятно, связаны с присутствием в его составе комбинации частиц Mn_3O_4 , CuO и Cu_2O (табл. 1). Отметим, что фазовый состав образца CuMn-2 ($\text{pH} = 9.6$) после каталитических испытаний не претерпевал качественных изменений, тогда как относительное содержание частиц Mn_3O_4 , CuO и Cu_2O менялось с 58 вес.% до 67 вес.%, с 24 вес.% до 28 вес.% и с 18 вес.% до 5 вес.% соответственно. Таким образом, частицы смешанного оксида CuMnO_2 со структурой типа креднерит уступают в величине удельной каталитической активности композитному катализатору на основе индивидуальных оксидов марганца и меди.

С целью активации частиц креднерита провели дополнительные исследования влияния разных предобработок при различных температурах на итоговые каталитические свойства. Такие эксперименты выполнены для образца CuMn-3, синтезированного при 80°C и $\text{pH} = 13.1$, в составе которого изначально присутствовали только частицы креднерита без других окристаллизованных примесей (табл. 1). Отметим, что стандартные каталитические испытания в реакции окисления CO предполагали три цикла нагрева–охлаждения от 0 до 250°C в смеси $\text{CO} + \text{O}_2$. Таким образом, все испытанные медьмарганцевые катализаторы можно рассматривать как образцы, предобработанные в смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ при 250°C . Каталитические свойства образца CuMn-3, испытанного в смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ с нагревом до 250°C и 350°C , заметно отличались. Нагрев до 350°C приводил к существенной активации образца CuMn-3, что сопровождалось заметным сдвигом кривой конверсии CO в сторону меньших температур ($T_{50} = 33^\circ\text{C}$). При этом удельная каталитическая активность возрастала в ~ 6 раз (табл. 2) и достигала значений, близких к таковым для наиболее активного образца CuMn-2 ($\text{pH} = 9.6$, рис. 4b). В соответствии с данными ТГА взаимодействие частиц креднерита $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$ с O_2 выше 300°C сопровождалось поглощением кислорода и формированием шпинельной структуры состава $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$ (рис. 2). В то же

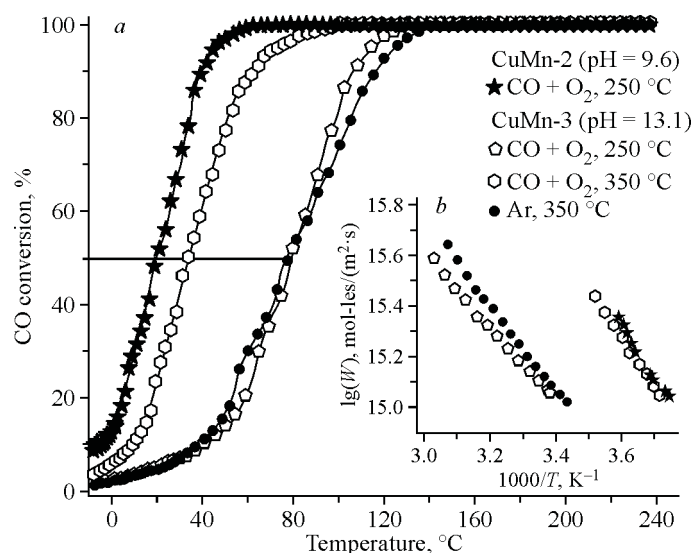


Рис. 4. Каталитические кривые конверсии CO, измеренные в ходе третьего нагрева образцов CuMn-2 и CuMn-3, в зависимости от природы (Ar или $\text{CO} + \text{O}_2$) и температуры (250°C или 350°C) предварительной обработки (a); на вставке (b) приведены соответствующие зависимости удельной скорости окисления CO в Аррениусовских координатах

время в инертной атмосфере нагрев катализатора вплоть до 400 °С не вызывал существенных структурных превращений и сопровождался только удалением адсорбированных и примесных форм с поверхности частиц CuMnO_2 . Чтобы изучить влияние температурного фактора и эффекта очищения поверхности частиц крестнерита для образца CuMn-3 проведена предобработка в аргоне при 350 °С с последующей процедурой каталитического испытания. Как видно из данных рис. 4, такая предобработка не приводила к заметным изменениям каталитических свойств частиц крестнерита в сравнении с образцом, испытанным в $\text{CO}+\text{O}_2$ при нагреве до 250 °С. Отметим, что в результате предобработки частиц CuMnO_2 в смеси 20 % O_2/Ar при 350 °С (1 ч) происходила их существенная активация в реакции окисления CO (рис. S2, Supplementary materials), близкая к наблюдаемой после взаимодействия со смесью $\text{CO}+\text{O}_2$ при 350 °С (рис. 4). Можно сделать заключение о близкой природе активации в обоих случаях и ее связи со структурными превращениями, вызванными присутствием кислорода в смеси.

На рис. 5 представлены дифракционные данные для образца CuMn-3, полученные до и после обработок в реакционной смеси $\text{CO}+\text{O}_2$ или аргоне при 250–350 °С. Каталитические испытания в смеси $\text{CO}+\text{O}_2$ с нагревом до 250 °С не приводили к изменению фазового состава, сохранялась исходная структура типа крестнерит. Аналогичное поведение наблюдалось и для предобработки в аргоне при 350 °С. В обоих случаях обнаружено небольшое уменьшение параметров решетки a и b , а также среднего размера кристаллитов (от 22 нм до 16–17 нм, табл. 1). В то же время нагрев в $\text{CO}+\text{O}_2$ до 350 °С приводил практически к полному разрушению исходной структуры и появлению частиц со структурой шпинели $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$ ($1 \leq y \leq 1.5$). Точное значение y может быть определено на основании анализа параметра кубической решетки шпинели, который для обсуждаемого образца был близким к 8.282 Å (табл. S1, Supplementary materials). С ростом y увеличивается доля медных центров в тетраэдрических позициях шпинели, что приводит к уменьшению в сравнении с марганцем параметра решетки из-за меньшего радиуса ионов меди [49–51]. На основании рассмотренных данных из литературы была построена зависимость параметра решетки шпинели $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$ от величины y (рис. S3, Supplementary materials). В соответствии с этой зависимостью для частиц шпинели в составе образца CuMn-3, испытанного в смеси $\text{CO}+\text{O}_2$ вплоть до 350 °С, значение y находится в диапазоне 1.3–1.5. Таким образом, активация образца CuMn-3, вероятно, связана с формированием частиц со структурой шпинели $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$ и, следовательно, модификацией структуры и состава поверхности.

Состав и состояние поверхности. Приготовленные медьмарганцевые образцы также изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рис. 6 приведены

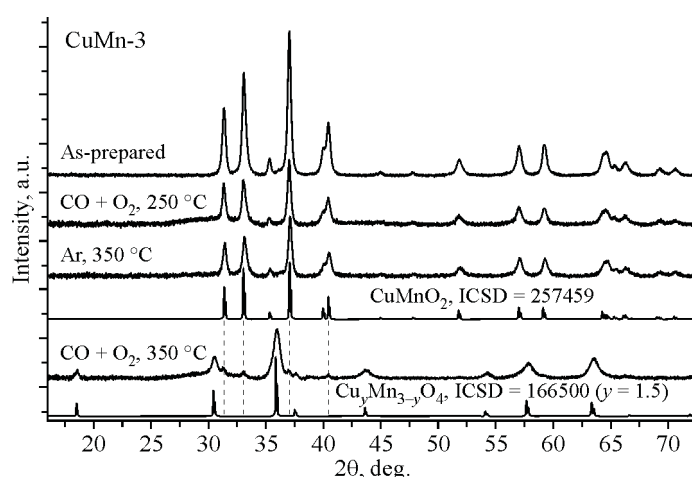


Рис. 5. Рентгенограммы образцов CuMn-3 ($T = 80$ °С, $\text{pH} = 13.1$) до и после каталитических испытаний с предобработкой в смеси $\text{CO}+\text{O}_2$ или в аргоне при различных температурах

наиболее типичные фотоэлектронные спектры на примере образцов серии CuMn-2. У образца CuMn-2 (pH = 13.1), состоящего только из частиц крелнерита CuMnO_2 , значения энергий связи пиков Cu $2p_{3/2}$ (рис. 6a) и Mn $2p_{3/2}$ равны 932.3 эВ и 641.4 эВ соответственно (рис. 6b). Величина расщепления между максимумами линии Mn $2p_{1/2}$ и низкоинтенсивным «shake-up» сателлитом в области 660–670 эВ (ΔE_1) составляет 10.2 ± 0.2 эВ (табл. 3). Данные спектральные характеристики соответствуют состояниям меди и марганца преимущественно в форме Cu^+ [52–54] и Mn^{3+} [55–57]. При анализе линии Cu $2p$ выявлено присутствие Cu^{2+} (пик с энергией связи 933.7 эВ) в количестве 42 отн.%. При этом у образцов, в составе которых превалирует фаза крелнерита (CuMn-2 pH = 13.1 и CuMn-1 $T = 80$), наибольшее содержание Cu^+ . Также наблюдается характерный пик с энергией связи ~ 649.0 эВ на спектрах Mn $2p$, который также наблюдался в других работах по CuMnO_2 [33, 37]. У образца, полученного при pH = 9.6, положение пика Mn $2p_{3/2}$ определено как 641.2 эВ, что на 0.2 эВ ниже, чем у остальных образцов. Подобное отличие обусловлено присутствием оксида Mn_3O_4 [55] в составе этого образца по данным РФА (табл. 1). Остальные спектральные характеристики марганца (положение максимумов Mn $2p_{3/2}$ и величина ΔE_1) для всех образцов серии CuMn-2 были близкими, исключая спектры Cu $2p$ с наиболее выраженными отличиями для образца CuMn-2 (pH = 9.6). На поверхности образцов – исходного (рис. 6e) и подвергнутого нагреву в смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ до 250 °C (рис. 6g) – пик с положением 933.7 эВ обладает наибольшей интенсивностью, что указывает на присутствие меди преимущественно (более 90 %) в форме Cu^{2+} (табл. 3) [58–60]. Присутствие выраженных «shake-up» сателлитов полностью подтверждает данную интерпретацию. Вывод согласуется с результатами

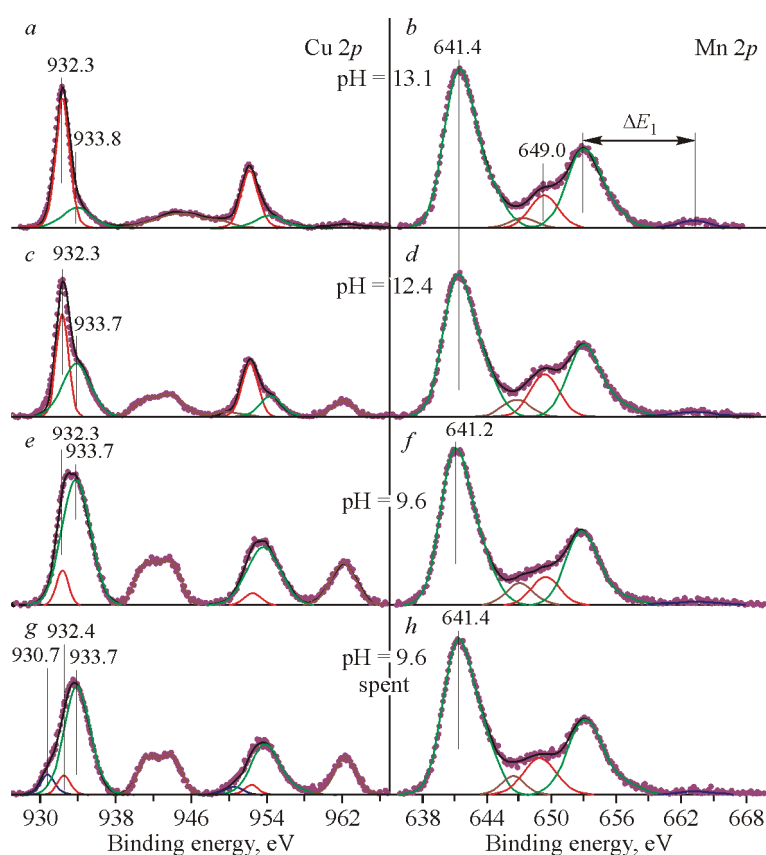


Рис. 6. Разложенные на компоненты фотоэлектронные спектры Cu $2p$ (a, c, e) и Mn $2p$ (b, d, f) серии образцов CuMn-2, полученных при величине pH, равной 13.1 (a, b), 12.4 (c, d) и 9.6 до (e, f) и после (g, h) каталитических испытаний в смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ с нагревом до 250 °C

Количественные спектральные характеристики марганца и меди для приготовленных образцов медьмарганцевых катализаторов

Условия получения образцов	Mn 2p _{3/2} , эВ	ΔE ₁ , эВ (±0.2)	Cu 2p _{3/2} , эВ	Cu ⁺ , %	Cu/Mn
T, °С	CuMn-1				
80	641.4	10.4	932.3	50	1.09
120	641.3	10.2	932.3	48	0.99
180	641.3	10.5	932.3	49	1.02
pH	CuMn-2				
9.6	641.2	10.4	933.3	9	1.11
12.4	641.4	10.2	932.3	36	1.11
13.1	641.4	10.2	932.3	58	0.91
Предобработка	CuMn-3				
Исходный	641.4	10.2	932.3	58	0.91
CO+O ₂ , 250 °С	641.4	10.2	932.3	43	0.86
Ar, 350 °С	641.4	10.4	932.3	41	0.84
CO+O ₂ , 350 °С	641.4	11.6	930.7, 932.3	39	0.82

рентгенографии, в соответствии с которыми исходный образец представляет собой смесь индивидуальных оксидов меди и марганца, в том числе включает заметное количество частиц CuO (24 вес.%, табл. 1). После каталитических испытаний содержание фазы CuO составило 28 вес.%.

Отметим, что спектральные параметры образцов серии CuMn-2 после каталитических испытаний (табл. S2, Supplementary materials), за исключением образца, полученного при pH = 9.6, существенно не отличаются от таковых для исходных образцов (табл. 3). В случае испытанного образца CuMn-2 (pH = 9.6) наблюдали дополнительный пик Cu 2p_{3/2} с положением максимума вблизи 930.7 эВ. Такой пик – характеристичный признак формирования структуры шпинели Cu_yMn_{3-y}O₄ и в соответствии с данными из публикаций обычно относится к ионам Cu⁺ в тетраэдрических позициях [23, 61–63]. Также отметим, что соотношение металлов Cu/Mn на поверхности изученных образцов из серий CuMn-1 и CuMn-2 близко к стехиометрическому (0.9–1.1). В случае образцов CuMn-1 заметных различий спектральных линий меди и марганца не обнаружено, а количественные характеристики близки к таковым для образцов серии CuMn-2, полученных при pH = 13.1 и 12.4 (табл. 3).

На рис. 7 приведен анализ данных РФЭС для определения состояния металлов на поверхности образца CuMn-3 до и после различных реакционных обработок. Спектральные характеристики для исходного и предобработанного в аргоне образцов после каталитических испытаний с нагревом до 250 °С в целом близки. Следует отметить уменьшение относительного содержания форм Cu⁺ до 42±1 %, что свидетельствует о частичном окислении меди на поверхности в результате взаимодействия с кислородсодержащей смесью при 250 °С. Также отметим уменьшение соотношения Cu/Mn после каталитических испытаний для образцов серии CuMn-2 и CuMn-3 (табл. 3 и S2, Supplementary materials). Такое поведение, наиболее вероятно, связано с температурным воздействием и характерно для смешанных медьмарганцевых оксидов. Увеличение температуры способствует обогащению поверхности марганцем: при нагреве происходит диффузия меди в объем [64]. В случае образца, испытанного в реакционной смеси CO+O₂ с нагревом до 350 °С (рис. 7g), наблюдали появление пика Cu 2p_{3/2} с энергией связи 930.7 эВ, который указывает на формирование шпинельной структуры Cu_yMn_{3-y}O₄. При этом отмечен рост относительной интенсивности «shake-up» сателлита в области 940–945 эВ, что отражает увеличение поверхностной концентрации Cu²⁺ в результате взаимодействия с O₂. Также отме-

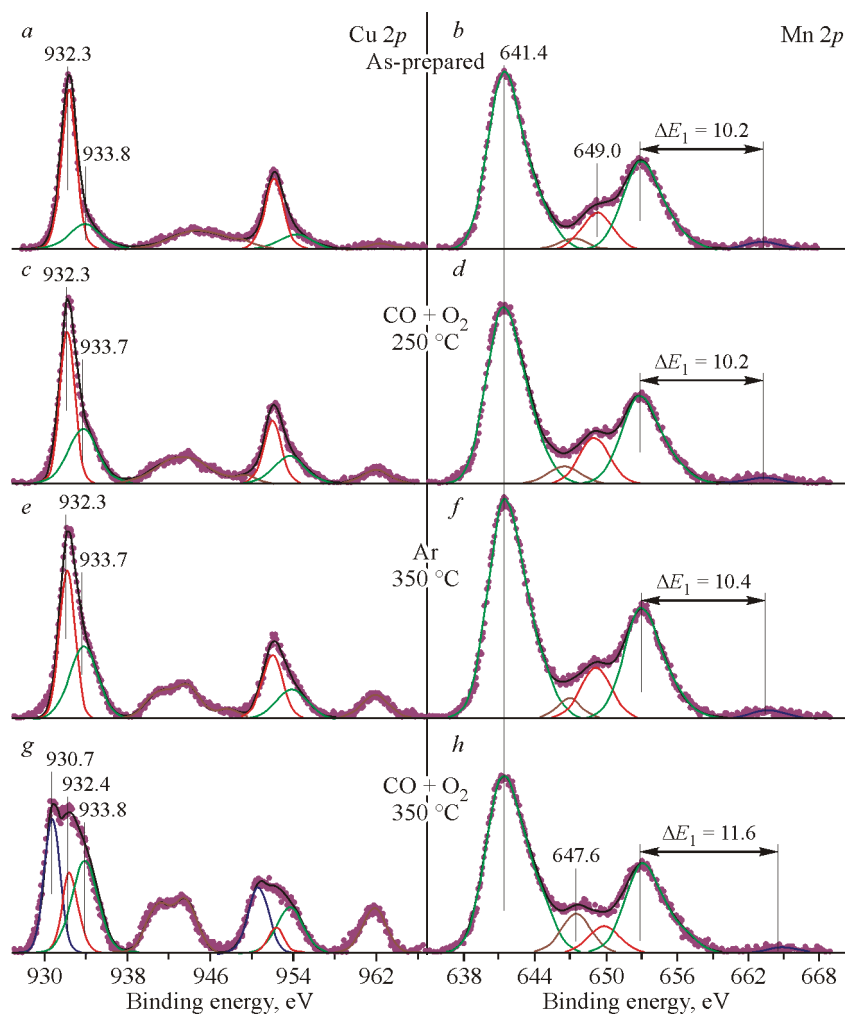


Рис. 7. Разложенные на компоненты фотоэлектронные спектры Cu 2*p* (a, c, e, g) и Mn 2*p* (b, d, f, h) образца CuMn-3 ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 13.1$) до и после различных реакционных обработок: исходный (a, b); после испытаний в смеси CO+O₂ с нагревом до 250 °C (c, d); после предобработки в Ar при 350 °C с последующим нагревом в смеси CO+O₂ до 250 °C (e, f); после испытаний в смеси CO+O₂ с нагревом до 350 °C (g, h)

тим изменения спектральных характеристик для линии Mn 2*p* (рис. 7*h*): (1) увеличение интенсивности пика с энергией связи 647.6 эВ; (2) изменение параметра ΔE_1 с ~10.2 эВ до 11.6 эВ. В то же время положение максимума Mn 2*p*_{3/2} не менялось. Следует иметь в виду, что интенсивный «shake-up» сателлит линии Mn 2*p*_{3/2} с энергией связи ~648 эВ указывает на присутствие формы Mn²⁺ [65, 66], а значение величины ΔE_1 более 11 эВ соответствует состоянию Mn⁴⁺ [67, 68]. Mn⁴⁺ может появиться в результате окисления Mn³⁺ при взаимодействии с O₂ в ходе нагрева в реакционной смеси до 350 °C. Также подобные преобразования могут косвенно говорить о появлении на поверхности CuMn-3 состояний Mn²⁺ и Mn⁴⁺ за счет диспропорционирования форм Mn³⁺:



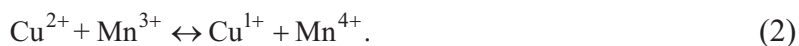
Состояние Mn³⁺, вероятно, остается преобладающим, так как положение максимума основного пика Mn 2*p*_{3/2} не меняется. Заметим, что ионы Mn²⁺ и Mn⁴⁺ способны сосуществовать с ионами Mn³⁺ в рамках структуры шпинели Cu_yMn_{3-y}O₄ [63, 69]. Приведенные данные о фор-

мировании шпинельной структуры на поверхности образца CuMn-3 (CO+O₂, 350 °С) согласуются с данными рентгенографии (рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ

Изучено влияние условий синтеза медьмарганцевых смешанных оксидов на физико-химические и каталитические свойства в реакции окисления СО. Показано, что для приготовления рентгенографически однофазного смешанного оксида состава CuMnO₂ со структурой типа креднерит необходимо проводить синтез при 80 °С с величиной рН раствора выше 13 с использованием нитратов меди(II) и марганца(II) в качестве прекурсоров. При величине рН в диапазоне от 11 до 13, помимо смешанного оксида, формируются частицы CuO/Cu₂O и Mn₃O₄, тогда как при рН ниже 10 частицы фазы креднерита CuMnO₂ не образуются.

В ходе испытаний приготовленных образцов установлено, что частицы CuMnO₂ со структурой типа креднерит способны к эффективному каталитическому окислению СО только при температуре выше 40 °С. На поверхности таких частиц марганец присутствует в форме Mn³⁺, а медь представлена смесью состояний Cu⁺ и Cu²⁺ с содержанием 58 % и 42 % соответственно (табл. 3). При этом остальные образцы характеризуются содержанием Cu²⁺ не менее ~60 %. Таким образом, кристаллизация структуры креднерита CuMnO₂ способствует стабилизации повышенной концентрации форм Cu⁺ на поверхности (табл. 3). Отметим, что наиболее высокую каталитическую активность демонстрировали образцы с наименьшим содержанием фазы креднерита (CuMn-3, CO+O₂ 350 °С) или ее полным отсутствием (CuMn-2, рН = 9.6, табл. 1). Такие образцы способны к эффективному окислению СО при температурах ниже комнатной (рис. 4). На поверхности указанных образцов отмечалась повышенная концентрация ионов Cu²⁺, вплоть до 90 % для образца рН = 9.6 (табл. 3). Согласно данным из литературы, дезактивированные образцы смешанного медьмарганцевого оксида характеризуются повышенным соотношением Cu⁺/Cu²⁺ на поверхности [37, 70], что обусловлено формированием прочных комплексов Cu⁺—СО, блокирующих поверхность [71] и препятствующих переносу заряда в системе медь—марганец по уравнению (2).



Уменьшение доли форм Cu²⁺ и Mn³⁺ как результат смещения равновесия (2) вправо приводит к падению каталитической активности медьмарганцевых материалов в реакциях окисления [72, 73]. Отметим, что, несмотря на близость удельной каталитической активности образцов CuMn-2 (рН = 9.6) и CuMn-3 (CO+O₂, 350 °С) (рис. 4), их фазовые составы заметно различаются: в первом случае наблюдали смесь частиц Cu₂O, CuO и Mn₃O₄, а в последнем преобладала фаза со структурой шпинели Cu₃Mn_{3-y}O₄ (табл. 1). Для обоих образцов по данным РФЭС наблюдается характерный пик Cu 2p_{3/2} с энергией связи ~930.7 эВ, который обычно связывают со стабилизацией ионов Cu⁺ в тетраэдрических позициях шпинели. Так, для поверхности активных медьмарганцевых образцов характерно присутствие шпинельной структуры. Вероятно, в результате нагрева в реакционной смеси до 250 °С образца CuMn-2 (рН = 9.6) на границе контакта частиц CuO_x и MnO_x формируется аморфный интерфейс, который способен к эффективному окислению СО при низких температурах за счет хемосорбции СО и кислорода на медных и марганцевых центрах соответственно [20, 26]. Можно отметить, что именно присутствие фазы шпинели в составе медьмарганцевых гопкалитовых катализаторов обеспечивает реализацию низкотемпературной каталитической активности [15, 24, 27]. Это согласуется с результатами настоящей работы: заметное улучшение каталитических свойств для образца CuMn-3 после нагрева в смеси CO+O₂ до 350 °С, поскольку в этих условиях происходило появление частиц шпинели Cu₃Mn_{3-y}O₄ (табл. 1). Обобщая данные из литературы и полученные в настоящей работе, можно предположить, что каталитически активный интерфейс, формируемый в реакционных условиях на границе контакта частиц CuO_x и MnO_x, может характеризоваться разупорядоченной структурой шпинельного типа (рис. 6г). Таким образом, для осуществления высокоэф-

фективного маршрута низкотемпературного окисления СО на поверхности медьмарганцевых оксидных катализаторов необходимо формирование фрагментов со структурой шпинели $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$. Указанное может быть реализовано путем формирования объемной структуры частиц шпинели или поверхностной фазы шпинели на межфазной границе индивидуальных частиц окисленной меди ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$) и оксида марганца (Mn_3O_4) непосредственно в реакционных условиях. Частицы CuMnO_2 со структурой типа креднерит выступают в качестве удобного предшественника для приготовления высокоэффективного медьмарганцевого катализатора низкотемпературного окисления СО в связи с тем, что формирование активной структуры такого катализатора может быть осуществлено непосредственно в реакционных условиях при нагреве до 350 °С.

ВЫВОДЫ

В работе проведен гидротермальный синтез частиц смешанного оксида меди и марганца CuMnO_2 со структурой типа креднерит. Показано, что рост температуры синтеза от 80 °С до 180 °С способствует увеличению количества примесных окристаллизованных фаз (CuO , Mn_3O_4) и снижает дисперсность итогового образца. При температуре синтеза 80 °С установлено влияние величины рН исходного раствора на итоговый фазовый состав медьмарганцевых оксидов. С ростом рН возрастает вклад частиц CuMnO_2 вплоть до 100 % при рН > 13, тогда как при рН < 10 формируются только частицы индивидуальных оксидов CuO , Cu_2O и Mn_3O_4 . По данным термогравиметрии структура креднерита устойчива в инертной среде вплоть до 950 °С, тогда как на воздухе выше 250 °С наблюдается формирование шпинели $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$. Показано, что увеличение температуры синтеза до 180 °С приводит к небольшому росту удельной каталитической активности в реакции окисления СО, тогда как вне зависимости от значения рН образцы, в которых преобладают частицы креднерита CuMnO_2 , характеризовались близкими каталитическими свойствами. Заметное повышение удельной активности в окислении СО при комнатной температуре (более чем в 5 раз) наблюдали в случае нагрева частиц креднерита в смеси $\text{CO}+\text{O}_2$ до 350 °С, что связано с формированием структуры шпинели $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$. Удельная каталитическая активность образованных частиц $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$ сопоставима с таковой для активированной в реакционных условиях смеси индивидуальных оксидов меди и марганца. Методом РФЭС установлено, что в результате реакции на межфазной границе окисленных частиц меди ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$) и марганца (Mn_3O_4) также формируются зародыши шпинельной структуры. Показано, что активация медьмарганцевых катализаторов сопровождается повышением поверхностной концентрации ионов Cu^{2+} и частичным диспропорционированием ионов Mn^{3+} на комбинацию $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$. В работе подчеркивается, что частицы CuMnO_2 выступают в качестве предшественника для формирования высоко активной в низкотемпературном окислении СО структуры шпинели $\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$ непосредственно в реакционных условиях.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-00183 от 28.07.2021 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M.L. Bleecker. Carbon monoxide intoxication. *Handb. Clin. Neurol.*, **2015**, 131, 191–203. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-62627-1.00024-x>
2. P. Flachsbart. Exposure to carbon monoxide. *Exposure Anal.*, **2006**, 113–146. <https://doi.org/10.1201/9781420012637.ch6>
3. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chem. Lett.*, **1987**, 16(2), 405–408. <https://doi.org/10.1246/cl.1987.405>
4. T.S. Kim, J.D. Stiehl, C.T. Reeves, R.J. Meyer, C.B. Mullins. Cryogenic CO oxidation on TiO_2 -supported gold nanoclusters precovered with atomic oxygen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(8), 2018–2019. <https://doi.org/10.1021/ja028719p>

5. X.L. Wang, X.P. Fu, W.W. Wang, C. Ma, R. Si, C.J. Jia. Effect of structural evolution of gold species supported on ceria in catalyzing CO oxidation. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123(14), 9001–9012. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00096>
6. E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, A.V. Zadesenets, O.A. Stonkus, V.I. Zaikovskii, Y.V. Shubin, S.V. Korenev, A.I. Boronin. Low-temperature CO oxidation by Pd/CeO₂ catalysts synthesized using the coprecipitation method. *Appl. Catal., B*, **2015**, 166–167, 91–103. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.015>
7. B. Qiao, L. Liu, J. Zhang, Y. Deng. Preparation of highly effective ferric hydroxide supported noble metal catalysts for CO oxidations: From gold to palladium. *J. Catal.*, **2009**, 261(2), 241–244. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.012>
8. R. Kopelent, J.A. Van Bokhoven, J. Szlachetko, J. Acinta Edebeli, C. Paun, M. Nachtegaal, O.V. Safonova. Catalytically active and spectator Ce³⁺ in ceria-supported metal catalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54(30), 8728–8731. <https://doi.org/10.1002/anie.201503022>
9. A.I. Boronin, E.M. Slavinskaya, A. Figueroba, A.I. Stadnichenko, T.Y. Kardash, O.A. Stonkus, E.A. Fedorova, V.V. Muravev, V.A. Svetlichnyi, A. Bruix, K.M. Neyman. CO oxidation activity of Pt/CeO₂ catalysts below 0 °C: platinum loading effects. *Appl. Catal., B*, **2021**, 286. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119931>
10. E.M. Slavinskaya, A.I. Stadnichenko, J.E. Quinlivan Domínguez, O.A. Stonkus, M. Vorokhta, B. Šmíd, P. Castro-Latorre, A. Bruix, K.M. Neyman, A.I. Boronin. States of Pt/CeO₂ catalysts for CO oxidation below room temperature. *J. Catal.*, **2023**, 421, 285–299. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.03.004>
11. J. Jansson. Low-temperature CO oxidation over Co₃O₄/Al₂O₃. *J. Catal.*, **2000**, 194(1), 55–60. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2924>
12. Y. Lou, X.M. Cao, J. Lan, L. Wang, Q. Dai, Y. Guo, J. Ma, Z. Zhao, Y. Guo, P. Hu, G. Lu. Ultralow-temperature CO oxidation on an In₂O₃—Co₃O₄ catalyst: A strategy to tune CO adsorption strength and oxygen activation simultaneously. *Chem. Commun.*, **2014**, 50(52), 6835–6838. <https://doi.org/10.1039/c4cc00036f>
13. X. Xie, Y. Li, Z.Q. Liu, M. Haruta, W. Shen. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods. *Nature*, **2009**, 458(7239), 746–749. <https://doi.org/10.1038/nature07877>
14. K. Wegner, R. Zippel, M. Medicus, E. Schade, J. Grothe, S. Kaskel. Molecular precursors for tailoring humidity tolerance of nanoscale hopcalite catalysts via flame spray pyrolysis. *ChemCatChem*, **2019**, 11(18), 4593–4603. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900990>
15. C. Jones, K.J. Cole, S.H. Taylor, M.J. Crudace, G.J. Hutchings. Copper manganese oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation: Effect of calcination on activity. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**, 305(1–2), 121–124. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.027>
16. G.J. Hutchings, A.A. Mirzaei, R.W. Joyner, M.R.H. Siddiqui, S.H. Taylor. Effect of preparation conditions on the catalytic performance of copper manganese oxide catalysts for CO oxidation. *Appl. Catal., A*, **1998**, 166(1), 143–152. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(97\)00248-2](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(97)00248-2)
17. D.R. Merrill, C.C. Scalione. Catalytic oxidation of carbon monoxide at ordinary temperatures. *J. Am. Chem. Soc.*, **1921**, 43, 1982–2002. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820860109>
18. S. Dey, G. Chandra Dhal, D. Mohan, R. Prasad. Synthesis of silver promoted CuMnO_x catalyst for ambient temperature oxidation of carbon monoxide. *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*, **2019**, 4(1), 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.01.008>
19. J. Pei, Y. Lu, X. Yin. Catalytic decomposition of ozone by CuO/MnO₂-performance, kinetics and application analysis. *Procedia Eng.*, **2015**, 121, 792–800. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.09.032>
20. F.C. Buciuman, F. Patcas, T. Hahn. A spillover approach to oxidation catalysis over copper and manganese mixed oxides. *Chem. Eng. Process.*, **1999**, 38(4–6), 563–569. [https://doi.org/10.1016/s0255-2701\(99\)00053-7](https://doi.org/10.1016/s0255-2701(99)00053-7)
21. T. Biemelt, K. Wegner, J. Teichert, M.R. Lohe, J. Martin, J. Grothe, S. Kaskel. Hopcalite nanoparticle catalysts with high water vapour stability for catalytic oxidation of carbon monoxide. *Appl. Catal., B*, **2016**, 184, 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.008>
22. S. Vepřek, D.L. Cocke, S. Kehl, H.R. Oswald. Mechanism of the deactivation of Hopcalite catalysts studied by XPS, ISS, and other techniques. *J. Catal.*, **1986**, 100(1), 250–263. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90090-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90090-4)
23. H.E. Solt, P. Péter, N. Németh, M. Mohai, I. István, E. Sajó, S. Szilvia, K. Klébert, F.P. Franguelli, L.A. Fogaca, R.P. Pawar, L. László, L. Lászlóková. Temperature-limited synthesis of copper manganites along the borderline of the amorphous/crystalline state and their catalytic activity in CO oxidation. *ACS Omega*, **2021**, 6(2), 1523–1533. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05301>
24. S.A. Kondrat, T.E. Davies, Z. Zu, P. Boldrin, J.K. Bartley, A.F. Carley, S.H. Taylor, M.J. Rosseinsky, G.J. Hutchings. The effect of heat treatment on phase formation of copper manganese oxide: Influence on catalytic activity for ambient temperature carbon monoxide oxidation. *J. Catal.*, **2011**, 281(2), 279–289. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.05.012>

25. J. Wang, J. Chen, L. Peng, H. Zhang, Z. Jiang, K. Xiong, Q. Yang, J. Chen, N. Yang. On the CuO—Mn₂O₃ oxide-pair in CuMnO_x multi-oxide complexes: Structural and catalytic studies. *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 575. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151733>
26. K. Qian, Z. Qian, Q. Hua, Z. Jiang, W. Huang. Structure–activity relationship of CuO/MnO₂ catalysts in CO oxidation. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, 273, 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.043>
27. T. Liu, Y. Yao, L. Wei, Z. Shi, L. Han, H. Yuan, B. Li, L. Dong, F. Wang, C. Sun. Preparation and evaluation of copper-manganese oxide as a high-efficiency catalyst for CO oxidation and NO reduction by CO. *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121(23), 12757–12770. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02052>
28. S.B. Kanungo. Physicochemical properties of MnO₂ and MnO₂CuO and their relationship with the catalytic activity for H₂O₂ decomposition and CO oxidation. *J. Catal.*, **1979**, 58(3), 419–435. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90280-x](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90280-x)
29. H. Cao, X. Li, Y. Chen, M. Gong, J. Wang. Effect of loading content of copper oxides on performance of Mn-Cu mixed oxide catalysts for catalytic combustion of benzene. *J. Rare Earths*, **2012**, 30(9), 871–877. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(12\)60148-3](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(12)60148-3)
30. Y. Zhang, G. Qin, J. Zheng, Y. Li, Z. Huang, X. Han. Promotion effect of CO oxidation via activation of surface lattice oxygen by single atom Cu/MnO₂ catalyst. *Mol. Catal.*, **2023**, 540, 113057. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113057>
31. A.P. Amrute, Z. Łodziana, C. Mondelli, F. Krumeich, J. Pérez-Ramírez. Solid-state chemistry of cuprous delafossites: Synthesis and stability aspects. *Chem. Mater.*, **2013**, 25(21), 4423–4435. <https://doi.org/10.1021/cm402902m>
32. C. Ma, J. Pan, C. Chen, Y. Dong, F. Yao, F. Wang, M. Song. Investigation into the roles of interfacial H₂O structure in catalytic oxidation of HCHO and CO over CuMnO₂ catalysts. *J. Environ. Sci.*, **2024**, 137, 310–320. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.10.044>
33. Q. Zhang, D. Xiong, H. Li, D. Xia, H. Tao, X. Zhao. A facile hydrothermal route to synthesize delafossite CuMnO₂ nanocrystals. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2015**, 26(12), 10159–10163. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3702-z>
34. L. Wang, M. Arif, G. Duan, S. Chen, X. Liu. A high performance quasi-solid-state supercapacitor based on CuMnO₂ nanoparticles. *J. Power Sources*, **2017**, 355, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.054>
35. W.C. Sheets, E. Mugnier, A. Barnabé, T.J. Marks, K.R. Poeppelmeier. Hydrothermal synthesis of delafossite-type oxides. *Chem. Mater.*, **2006**, 18(1), 7–20. <https://doi.org/10.1021/cm051791c>
36. D. Xiong, Q. Zhang, Z. Du, S. Kumar Verma, H. Li, X. Zhao. CuMnO₂ synthesis. *New J. Chem*, **2016**, 40, 6498. <https://doi.org/10.1039/c6nj00253f>
37. W. Wallace. Metal Oxide Preparation for Heterogeneous Catalysis: Ph.D. Thesis. Cardiff, Wales, UK: Cardiff University, **2019**.
38. TOPAS, version 4.2. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., **2009**.
39. D.A. Svintsitskiy, M.K. Lazarev, T.Y. Kardash, E.A. Fedorova, E.M. Slavinskaya, A.I. Boronin. Mixed silver-nickel oxide AgNiO₂: Probing by CO during XPS study. *J. Chem. Phys.*, **2020**, 152(4), 044707. <https://doi.org/10.1063/1.5138237>
40. D.A. Svintsitskiy, N.A. Sokovikov, E.M. Slavinskaya, E.A. Fedorova, A.I. Boronin. Delafossite Ag₂CuMnO₄ is a novel catalytic material for low-temperature oxidation of CO and NH₃. *ChemCatChem*, **2022**, 14(3), e202101697. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101697>
41. D.A. Svintsitskiy, V.M. Metalnikova, S.V. Cherepanova, A.I. Boronin. Structural features and catalytic properties of AgFeO₂ binary oxide in the CO oxidation reaction. *J. Struct. Chem.*, **2022**, 63(9), 1496–1508. <https://doi.org/https://doi.org/10.1134/s0022476622090116>
42. D.A. Svintsitskiy, T.Y. Kardash, E.A. Fedorova, E.M. Slavinskaya, A.I. Boronin. Room temperature CO oxidation over AgCuO₂. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 525, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146523>
43. C.P. Yi, S.R. Majid. The electrochemical performance of deposited manganese oxide-based film as electrode material for electrochemical capacitor application. In: *Semiconductors – Growth and Characterization* / Eds. R. Inguanta, C. Sunseri. InTech, **2018**, Ch. 7. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71957>
44. N. Benreguia, A. Barnabé, M. Trari. Preparation and characterization of the semiconductor CuMnO₂ by sol-gel route. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2016**, 56(3), 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.07.012>
45. Y. Bessekhoud, Y. Gabes, A. Bouguelia, M. Trari. The physical and photo electrochemical characterization of the crednerite CuMnO₂. *J. Mater. Sci.*, **2007**, 42(15), 6469–6476. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1250-x>
46. J. Fan, Y. Zhang, Y. Yang, J. Hao, Y. Wang, A. Qian. Performance of thermochemical energy storage for spinel CuMn₂O₄ material. *J. Energy Storage*, **2021**, 41, 102881. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102881>
47. V. Iablokov, K. Frey, O. Geszti, N. Kruse. High catalytic activity in CO oxidation over MnO_x nanocrystals. *Catal. Lett.*, **2010**, 134(3–4), 210–216. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0244-0>

48. K. Zhou, R. Wang, B. Xu, Y. Li. Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes. *Nanotechnology*, **2006**, 17(15), 3939–3943. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/055>
49. R.E. Vandenberghe, G.G. Robbrecht, V.A.M. Brabers. Structure and ionic configuration of oxidic copper-manganese spinels ($\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$). *Phys. Status Solidi*, **1976**, 34(2), 583–592. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210340221>
50. E. Ríos, S. Abarca, P. Daccarett, H. Nguyen Cong, D. Martel, J.F. Marco, J.R. Gancedo, J.L. Gautier. Electro-catalysis of oxygen reduction on $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($1.0 \leq x \leq 1.4$) spinel particles/polypyrrole composite electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, 33(19), 4945–4954. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.030>
51. M. Beley, L. Padel, J.C. Bernier. Etudes et propriétés des composés $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ (avec $x = 1.0, 1.2$ et 1.4). *Ann. Chim.*, **1978**, 3, 429–452.
52. D.A. Svintsitskiy, A.P. Chupakhin, E.M. Slavinskaya, O.A. Stonkus, A.I. Stadnichenko, S.V. Koscheev, A.I. Boronin. Study of cupric oxide nanopowders as efficient catalysts for low-temperature CO oxidation. *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **2013**, 368–369, 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.11.015>
53. J.P. Tobin, W. Hirschwald, J. Cunningham. XPS and XAES studies of transient enhancement of Cu1 at CuO surfaces during vacuum outgassing. *Appl. Surf. Sci.*, **1983**, 16(3–4), 441–452. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(83\)90085-5](https://doi.org/10.1016/0378-5963(83)90085-5)
54. S. Poulston, P.M. Parlett, P. Stone, M. Bowker. Surface oxidation and reduction of CuO and Cu_2O studied using XPS and XAES. *Surf. Interface Anal.*, **1996**, 24(12), 811–820. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1096-9918\(199611\)24:12<811::aid-sia191>3.0.co;2-z](https://doi.org/10.1002/(sici)1096-9918(199611)24:12<811::aid-sia191>3.0.co;2-z)
55. M. Oku, K. Hirokawa, S. Ikeda. X-ray photoelectron spectroscopy of manganese-oxygen systems. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1975**, 7(5), 465–473. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(75\)85010-9](https://doi.org/10.1016/0368-2048(75)85010-9)
56. J.L. Junta, M.F. Hochella. Manganese(II) oxidation at mineral surfaces: A microscopic and spectroscopic study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1994**, 58(22), 4985–4999. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90226-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90226-7)
57. M.A. Stranick. Mn_2O_3 by XPS. *Surf. Sci. Spectra*, **1999**, 6(1). <https://doi.org/10.1116/1.1247889>
58. M.C. Biesinger. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surf. Interface Anal.*, **2017**, 49(13), 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>
59. G. Schön. ESCA studies of Cu, Cu_2O and CuO. *Surf. Sci.*, **1973**, 35, 96–108. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90206-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90206-9)
60. P. Steiner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegart, S. Hüfner, C. Politis, R. Hoppe, H.P. Müller. The Cu valence in the high Tc superconductors and in monovalent, divalent and trivalent copper oxides determined from XPS core level spectroscopy. *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **1987**, 67(4), 497–502. <https://doi.org/10.1007/bf01304119>
61. M. Lenglet, A. D'Huysser, J. Kasperek, J.P. Bonnafe, J. Durr. Caracterisation des états d'oxydation du cuivre et du manganese dans quelques manganites par analyse des spectres XPS, d'émission X et des seuils d'absorption X. *Mater. Res. Bull.*, **1985**, 20(7), 745–757. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(85\)90053-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(85)90053-4)
62. V.A.M. Brabers, F. Van Setten. X-ray photoelectron spectroscopy study of the ionic configuration of the spinel CuMnCoO . *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1983**, 16(9), 169–172. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/16/9/001>
63. A. Waskowska, L. Gerward, J.S. Olsen, S. Steenstrup, E. Talik. CuMn_2O_4 : Properties and the high-pressure induced Jahn–Teller phase transition. *J. Phys. Condens. Matter*, **2001**, 13(11), 2549–2562. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/11/311>
64. V. Di Castro, C. Furlani, M. Gargano, M. Rossi. XPS characterization of the CuO/MnO_2 catalyst. *Appl. Surf. Sci.*, **1987**, 28(3), 270–278. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(87\)90128-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(87)90128-0)
65. G.C. Allen, S.J. Harris, J.A. Jutson, J.M. Dyke. A study of a number of mixed transition metal oxide spinels using X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.*, **1989**, 37(1), 111–134. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(89\)90977-x](https://doi.org/10.1016/0169-4332(89)90977-x)
66. M. Fujiwara, T. Matsushita, S. Ikeda. Evaluation of Mn 3s X-ray photoelectron spectroscopy for characterization of manganese complexes. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 74(3), 201–206. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)02375-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)02375-1)
67. V. Di Castro, G. Polzonetti. XPS study of MnO oxidation. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1989**, 48(1), 117–123. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(89\)80009-x](https://doi.org/10.1016/0368-2048(89)80009-x)
68. M.A. Stranick. MnO_2 by XPS. *Surf. Sci. Spectra*, **1999**, 6(1). <https://doi.org/10.1116/1.1247888>
69. S.E. Dorris, T.O. Mason. Electrical properties and cation valencies in Mn_3O_4 . *J. Am. Ceram. Soc.*, **1988**, 71(5), 379–385. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05057.x>
70. D.L. Cocke, S. Vepřek. First direct evidence of a solid state charge transfer redox system $\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{3+} = \text{Cu}^{1+} + \text{Mn}^{4+}$ in copper manganese oxide. *Solid State Commun.*, **1986**, 57(9), 745–748. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(86\)90851-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90851-3)

71. D. Dollimore, K.H. Tonge. The constitution and oxidizing properties of materials in the copper(II) oxide-manganese(III) oxide system. *J. Chem. Soc., A: Inorg., Phys. Theor. Chem.*, **1970**, 1728–1731. <https://doi.org/10.1039/j19700001728>
72. C.W. Ahn, Y.W. You, I. Heo, J.S. Hong, J.K. Jeon, Y.D. Ko, Y.H. Kim, H. Park, J.K. Suh. Catalytic combustion of volatile organic compound over spherical-shaped copper–manganese oxide. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2017**, *47*, 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.018>
73. H. Chen, X. Tong, Y. Li. Mesoporous Cu—Mn hopcalite catalyst and its performance in low temperature ethylene combustion in a carbon dioxide stream. *Appl. Catal., A*, **2009**, *370*(1–2), 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.017>