

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

Иванин Игорь Андреевич

**Металл-модифицированные цеолиты в полном и селективном
окислении монооксида углерода**

1.4.14 – Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н., доц. Шилина М.И.

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	11
1.1. Каталитическое окисление монооксида углерода.....	11
1.2. Представления о механизмах окисления СО.....	12
1.3. Селективное окисление СО в присутствии водорода (PROX).....	13
1.4. Катализаторы полного и селективного окисления СО.....	15
1.4.1. Катализаторы на основе благородных металлов.....	15
1.4.2. Оксид церия CeO_2 как компонент каталитических систем.....	17
1.4.3. Катализаторы на основе оксида кобальта Co_3O_4	19
1.4.4. Катализаторы на основе оксида меди CuO	26
1.5. Особенности структуры и свойств цеолитов.....	29
1.6. Возможные химические состояния переходных металлов и церия в металл-модифицированном цеолите и их роль в окислительно-восстановительных каталитических реакциях.....	31
1.7. Катализаторы окисления СО на основе цеолитов.....	35
Общее заключение к обзору литературы.....	38
Глава 2. Экспериментальная часть.....	39
2.1. Приготовление катализаторов.....	39
2.1.1. Приготовление систем Co/Ce/ZSM-5	39
2.1.2. Приготовление систем Cu/Ce/ZSM-5 и Cu/Ce/Beta	39
2.2. Физико-химические методы исследования.....	40
2.2.1. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС).....	40
2.2.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) ¹	40
2.2.3. Измерение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.....	41
2.2.4. Рентгенофазовый анализ (РФА).....	41
2.2.5. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	41
2.2.6. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).....	41
2.2.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	42
2.2.8. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).....	43
2.2.9. Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭС ДО).....	43
2.2.10. Термопрограммируемое восстановление водородом (H_2 -ТПВ).....	44

2.2.11. ИК-спектроскопия диффузного отражения (ИКС ДО) адсорбированного СО	44
2.3. Исследование каталитической активности в реакциях полного (СО-ТОХ) и селективного (СО-ПРОХ) окисления СО	45
Глава 3. Кобальт-церий-модифицированные цеолиты в полном и селективном окислении СО	46
3.1. Строение катализаторов по данным физико-химических методов	46
3.1.1. Состав, структура и текстура катализаторов	46
3.1.2. Состояние металлов в катализаторах по данным РФЭС	51
3.1.3. Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭС ДО)	52
3.1.4. ИК-спектроскопия ДО адсорбированного СО	54
3.2. Каталитическое окисление СО на кобальт-церий-модифицированных цеолитах	63
3.2.1. Полное окисление СО в отсутствие водорода (СО-ТОХ)	63
3.2.2. Селективное окисление СО в присутствии водорода (СО-ПРОХ)	65
3.3. Активные центры в кобальт-церий-модифицированных цеолитах	68
Глава 4. Медь-церий-модифицированные цеолиты в полном и селективном окислении СО	73
4.1. Каталитическое окисление СО на медь-церий-модифицированных цеолитах	73
4.1.1. Полное окисление СО в отсутствие водорода (СО-ТОХ)	74
4.1.2. Селективное окисление СО в присутствии водорода (СО-ПРОХ)	79
4.2. Строение катализаторов по данным физико-химических методов	82
4.2.1. Текстура и структура катализаторов	82
4.2.2. Состояние металлов в катализаторах по данным РФЭС и спектроскопии ЭПР	89
4.2.3. Электронная спектроскопия диффузного отражения	94
4.2.4. ИК-спектроскопия ДО адсорбированного СО	97
4.2.5. Термопрограммируемое восстановление водородом (H ₂ -ТПВ)	103
4.3. Активные центры в медь-церий-модифицированных цеолитах	106
Заключение	115
БЛАГОДАРНОСТИ	117
Список литературы	118

Введение

Актуальность темы и степень ее проработанности. Каталитическое окисление монооксида углерода (CO) кислородом имеет большое значение для многих отраслей. Этот процесс является способом, позволяющим удалить CO из газовых смесей, что используется для очистки выхлопных газов автомобилей, отходящих газов промышленных предприятий, находит применение в различных технических устройствах. Помимо *полного окисления CO* (TOX), отдельной важной задачей является *селективное окисление CO кислородом в присутствии H₂* (PROX). Водород высокой степени очистки от CO необходим, в частности, для работы топливных элементов. Для катализаторов, предназначенных для CO-PROX, важна возможность достижения высокой конверсии CO в широком диапазоне температур при отсутствии окисления водорода и протекания других побочных реакций. Реакция окисления CO также представляет фундаментальный научный интерес, поскольку является модельным процессом, который позволяет сравнить и охарактеризовать особенности различных катализаторов, исследовать природу активных центров и механизмы каталитических реакций.

Наиболее часто для окисления CO применяют катализаторы, содержащие благородные металлы, существенным недостатком которых является их высокая стоимость. По этой причине внимание исследователей привлекает разработка более дешевых альтернатив на основе оксидов переходных металлов. Среди них больше всего публикаций посвящено системам Co₃O₄-CeO₂ и CuO-CeO₂, как массивным, так и нанесенным на различные оксидные носители. Пористые носители, к которым относятся, в том числе, цеолиты, позволяют уменьшить количество используемого активного компонента, способствовать более высокой дисперсности и улучшить каталитические характеристики.

Цеолиты представляют собой высокопористые алюмосиликатные материалы, которые благодаря особой структуре пор и каналов и наличию в них кислотных центров могут выступать не просто как носитель для активного компонента катализатора, но способствовать формированию новых типов активных центров, не характерных для обычных оксидных систем. Координационное окружение, создаваемое цеолитным каркасом, может способствовать стабилизации катионов металлов в нетипичных степенях окисления. Используя цеолит с разной структурой каналов, изменяя

количественное отношение введенного металла к алюминию в каркасе цеолита, природу и количественное соотношение введенных металлов, а также способ их введения в цеолит, можно регулировать формирование центров различных типов.

Несмотря на многочисленные данные по использованию цеолитов, содержащих переходные металлы, в различных окислительно-восстановительных процессах (окисление CH_4 , восстановление NO и т.д.), существует лишь немного работ, посвященных данным системам в качестве катализаторов окисления CO . Ранее проведенные исследования показали, что при модификации цеолита ZSM-5 солями кобальта происходит формирование оксокатионов $[\text{Co}^{\text{III}}_x\text{O}_y]^{n+}$ в его каналах. Это позволяет получить катализатор, проявляющий высокую активность в окислении CO , а также превосходящий нанесённый Co_3O_4 по стабильности. Цеолит ZSM-5, модифицированный медью и церием, известен в качестве активного катализатора горения CO , однако до сих пор не проверена возможность его использования в CO-PROX. Кроме того, отсутствуют данные о зависимости каталитических характеристик таких систем от соотношения металлов и структуры цеолита.

В связи с этим, **целью** данной работы является разработка катализаторов полного (TOX) и селективного в присутствии H_2 (PROX) окисления CO на основе цеолитов, модифицированных переходными металлами, и установление взаимосвязи между их строением, природой активных центров и каталитическими характеристиками.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Модификация цеолитов ZSM-5 и Бета переходными металлами (Co-Ce, Cu-Ce) при различных количественных отношениях введенных металлов друг к другу и к алюминию в каркасе цеолита.
2. Установление состава, строения и природы активных центров полученных катализаторов с использованием различных физико-химических методов.
3. Тестирование каталитических систем в реакциях полного окисления CO и селективного окисления CO в присутствии водорода.

Объектами исследования выбраны каталитические системы на основе цеолитов ZSM-5 с различным содержанием алюминия ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 55, 80$) и Бета ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$), модифицированных переходными металлами (Co-Ce, Cu-Ce).

Предметом исследования являются каталитические характеристики металл-модифицированных цеолитов в реакциях полного и селективного окисления CO в

присутствии водорода в зависимости от состава катализатора и природы активных центров.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что катализаторы на основе цеолита ZSM-5, модифицированные церием и кобальтом, проявляют высокую активность в окислении CO.
2. Показано, что эффект синергизма кобальта и церия в окислении CO на биметаллических катализаторах на основе цеолита ZSM-5 может быть связан с формированием в каналах цеолита смешанных кобальт-цериевых структур оксокатионной природы. Наибольшее количество таких структур формируется при оптимальном атомном соотношении $Co/Ce = 3$, что приводит к максимуму каталитической активности как в полном, так и в селективном окислении CO в присутствии H_2 .
3. Установлено, что отношение SiO_2/Al_2O_3 в каркасе цеолита играет двойственную роль для катализаторов селективного окисления CO на основе кобальт-церий-модифицированных цеолитов ZSM-5: повышенное содержание алюминия, с одной стороны, способствует большей концентрации оксокатионных центров, а с другой - увеличивает содержание изолированных катионов кобальта, что негативно сказывается на селективности в присутствии водорода.
4. Впервые показано, что синергический эффект в биметаллических катализаторах на основе цеолита, модифицированного медью и церием, может быть связан не только с взаимодействием ионов Cu^+ и оксида церия, но и с формированием совместных медь-цериевых структур в каналах цеолита.
5. Впервые установлено влияние структурного типа цеолита и содержания алюминия в его каркасе на активность медь-церий-модифицированных цеолитов в окислении CO.
6. Впервые показано, что цеолит ZSM-5, модифицированный медью и церием, является перспективным катализатором селективного окисления CO в присутствии водорода, позволяя достичь $>99\%$ конверсии CO в диапазоне $150 - 190$ °C.
7. Показано, что различия в закономерностях влияния соотношения введенных металлов и содержания алюминия в цеолитах на каталитические характеристики

систем Co/Ce/ZSM-5 и Cu/Ce/ZSM-5 связаны с различной природой ключевых активных центров.

Теоретическая и практическая значимость работы. Сделанные в работе выводы о природе активных центров и закономерностях их формирования представляют интерес для разработки новых катализаторов на основе цеолитов, а также для интерпретации данных, полученных при исследовании подобных систем различными физико-химическими методами.

Методология и методы исследования. Катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоёмкости. Состав и структура катализаторов исследованы с применением комплекса физико-химических методов: низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДА, ПЭМ-ЭДА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), термопрограммируемого восстановления водородом (H_2 -ТПВ), спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИКДО) адсорбированного монооксида углерода, в том числе *in situ* при восстановительной термообработке. Каталитические свойства полученных катализаторов исследованы путем каталитического тестирования в окислении CO в проточном реакторе, как в отсутствие, так и в присутствии водорода.

Положения, выносимые на защиту:

1. Цеолиты ZSM-5, модифицированные катионами церия и кобальта либо церия и меди, являются активными катализаторами полного и селективного в присутствии водорода окисления CO кислородом при 100 – 200°C. Наиболее высокую активность демонстрируют катализаторы с атомными отношениями металлов, близкими к 3 для Co:Ce и 0.5 для Cu:Ce.
2. Изменения в количественных отношениях введенных металлов друг к другу и к атомам алюминия в каркасе цеолита различным образом влияют на каталитические характеристики кобальтсодержащих и медьсодержащих композитов, что обусловлено разным составом активных центров, формирующихся на поверхности катализаторов.

3. Эффект синергизма металлов в окислении CO на катализаторах, содержащих кобальт и церий, связан с формированием в каналах цеолита смешанных структур оксокатионной природы, содержащих оба металла в степенях окисления +3.
4. Эффект синергизма металлов в окислении CO на катализаторах, содержащих медь и церий, обусловлен участием двух типов активных центров, вклад которых определяется соотношением металлов и содержанием алюминия в каркасе цеолита: ионов Cu^+ , связанных с частицами CeO_2 на поверхности, и смешанных медь-цериевых оксокатионов в каналах цеолита.
5. Цеолит ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), модифицированный медью (2.6 масс.%) и церием (10 масс.%) позволяет достичь > 99% конверсии CO в CO-PROX в диапазоне 150-190 °C.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов работы обусловлена тщательной подготовкой и отработкой методик проведения экспериментов, применением комплекса современных физико-химических методов исследования, а также сравнением полученных результатов с литературными данными. Кроме того, основные результаты работы опубликованы в российских и международных журналах и прошли рецензирование со стороны коллег-исследователей, что подтверждает высокую степень достоверности полученных результатов.

Апробация результатов. Основные результаты работы докладывались на российских и международных научных конференциях в рамках устных и стендовых сессий: XXXVI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (2019 г., пос. Поведники), Французской конференции по катализу FCCat (2019 г., Фрежюс, Франция), Симпозиуме «Современная химическая физика» (2019 и 2021 г., Туапсе), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2020, 2022, 2023 г., Москва), VI Мемориальном Семинаре «Гомогенные и закрепленные металлокомплексные катализаторы для процессов полимеризации и нефтехимии» (2021 г., пос. Листвянка Иркутской обл.), IV Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (2021 г., Казань), 8 Азиатском симпозиуме по современным материалам ASAM-8 (2023 г., Новосибирск).

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке цели, задач и составлении программы исследований, синтезе каталитических систем, участвовал в обработке и

интерпретации результатов каталитических экспериментов, а также данных физико-химических методов. Автор самостоятельно проводил исследования всех образцов методом сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии адсорбированного СО, непосредственно участвовал в исследованиях методом электронной спектроскопии. Автором проведён поиск и анализ научной литературы, систематизированы результаты исследований, сформулированы выводы и подготовлены публикации по теме работы. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад соискателя является определяющим и составляет от 50 до 80%.

Публикации

Основное содержание работы в полной мере изложено в 4 статьях общим объемом в 6 печатных листов в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14. — «Кинетика и катализ»:

1. Shilina M.I., Udalova O.V., Krotova I.N., **Ivanin I.A.**, Boichenko A.N. Oxidation of carbon monoxide on Co-Ce-modified ZSM-5 zeolites: impact of mixed oxo-species // ChemCatChem. 2020. – Vol. 12 – P. 2556 – 2568. 1.5 п.л. DOI: 10.1002/cctc.201902063 Вклад автора 50%. (JIF WoS 4.5)
2. **Иванин И.А.**, Кротова И.Н., Удалова О.В., Занавескин К.Л., Шилина М.И. Синергизм каталитического действия кобальта и церия в селективном окислении СО на модифицированных цеолитах Co/Ce/ZSM-5 // Кинетика и катализ. 2021. – т. 62, №6. – С. 757 – 772. 1.1 п.л. Вклад автора 60%. (ИФ РИНЦ 0.909)
Ivanin I.A., Krotova I.N., Udalova O.V., Zanaveskin K.L., Shilina M.I. Synergistic Catalytic Effect of Cobalt and Cerium in the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide on Modified Co/Ce/ZSM-5 Zeolites // Kinetics and Catalysis. 2021. – V. 62, №6. – P. 799 – 812. DOI: 10.1134/S0023158421060082 (JIF WoS 1.1)
3. **Иванин И.А.**, Кручинин Т.В., Удалова О.В., Тедеева М.А., Шилина М.И. Синергизм каталитического действия меди и церия в окислении СО на модифицированных цеолитах Cu/Ce/ZSM-5 // Кинетика и катализ. 2023. – т. 64, №5. – С. 631 – 647. 1.5 п.л. Вклад автора 80%. (ИФ РИНЦ 0.909)
Ivanin I.A., Kruchinin T.V., Udalova O.V., Tedeeva M.A., Shilina M.I. Synergistic Effect of the Catalytic Action of Copper and Cerium in the Oxidation of Carbon

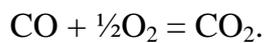
Monoxide on Modified Cu/Ce/ZSM-5 Zeolites // *Kinetics and Catalysis*. 2023. – V. 64, №5. – P. 655 – 670. DOI: 10.1134/S002315842305004X (JIF WoS 1.1)

4. **Ivanin I.A.**, Udalova O.V., Kaplin I.Yu., Shilina M.I. New insights on the Cu–Ce interaction in Cu/Ce catalysts based on ZSM-5 and Beta for the preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // *Applied Surface Science*. 2024. – Vol. 655 – 159577-1 – 159577-16. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.159577 1.9 п.л. Вклад автора 75%. (JIF WoS 6.7)

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Каталитическое окисление монооксида углерода

Монооксид углерода (СО) является одним из наиболее опасных токсичных веществ, загрязняющих воздух. Токсическое действие СО основано на его способности прочно связываться с гемоглобином, ответственным за транспорт кислорода в организме. Отравление даже небольшими количествами СО может повлечь за собой серьезные неврологические нарушения. В связи с этим, важной задачей является снижение содержания СО в выхлопных газах автомобилей и отходящих промышленных газах. Наиболее удобным путем для удаления монооксида углерода из газовых смесей является его каталитическое окисление кислородом [1, 2]:



Данный процесс нашел применение в автомобильных каталитических конверторах, газовых масках и газовых сенсорах [3], горноспасательных устройствах и лазерах на СО₂ [4]. Для всех упомянутых областей применения важно, чтобы реакция окисления могла происходить при достаточно низких температурах (до 0 – 50°C), т.е. снижение рабочей температуры является универсальной задачей [5]. Так, основная проблема автомобильных каталитических конверторов заключается в том, что при холодном запуске двигателя температура выхлопных газов еще недостаточна для протекания реакции каталитического окисления. До 80 – 90% всех выбросов СО и углеводородов происходит именно при холодном запуске. В связи с этим, разработка катализаторов окисления СО, активных при низких температурах, является важной задачей [6, 7].

С другой стороны, реакция окисления монооксида углерода, несмотря на свою простоту, представляет не только прикладной, но и фундаментальный интерес. Прогресс в понимании механизмов и строения активных центров в гетерогенном катализе во многом связан с исследованием именно этой реакции. Каталитическое окисление СО рассматривается как модельная, «прототипическая» реакция для гетерогенных катализаторов вообще, то есть как почти универсальная проба, позволяющая охарактеризовать разнообразные каталитические системы [8].

Каталитическую активность в окислении СО проявляют благородные металлы (Au, Pt, Pd, Rh), а также оксиды переходных металлов (Co₃O₄, CuO, MnO_x и т.д.) и их различные комбинации [1, 2, 4]. Катализаторы на основе благородных металлов широко

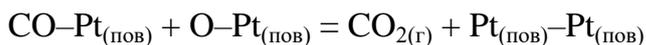
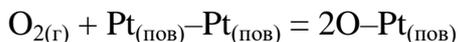
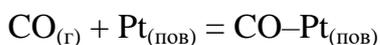
применяются, в том числе, в автомобильных конверторах. Однако их высокая стоимость, а также недостаточная стабильность по отношению к отравлению сернистыми соединениями обуславливают интерес к поиску альтернатив на основе оксидных систем.

1.2. Представления о механизмах окисления СО

Как правило, для описания реакции окисления монооксида углерода кислородом на гетерогенных катализаторах рассматривается три основных механизма [9]:

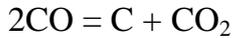
1. Механизм Или-Ридила, при котором адсорбированный на поверхности катализатора кислород окисляет молекулы СО из газовой фазы;
2. Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда, согласно которому реакция происходит между совместно адсорбированными на поверхности кислородом и СО. Такой механизм подразумевает конкуренцию между O_2 и СО за центры адсорбции;
3. Механизм Марса-ван Кревелена, заключающийся в реакции СО с атомами кислорода кристаллической решетки оксида. При этом образуются кислородные вакансии, которые восполняются кислородом из газовой фазы. В этом случае, адсорбция и активация реагентов происходят на разных центрах: СО – на катионах металла, O_2 – на кислородных вакансиях.

Принято считать, что на ненанесенной платине окисление СО протекает по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, т.е. оба реагента адсорбируются и лимитирующая стадия происходит в адсорбированной фазе. Адсорбция кислорода на поверхности платины, как и большинства других металлов, происходит диссоциативно даже при относительно низких температурах:

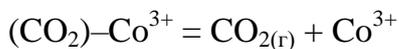
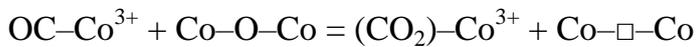
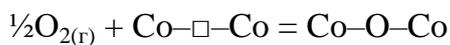
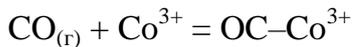


Однако такая простая модель не учитывает некоторые особенности процессов, происходящих на поверхности, которые могут осложнять описание реальной системы. Среди них следует отметить перестройку структуры поверхности при хемосорбции реагентов и различия в адсорбционном поведении СО и кислорода, приводящие к «асимметричному ингибированию» (поверхность, полностью занятая адсорбированным СО, оказывается заблокированной для кислорода, однако обратное не верно). Также

данная модель не учитывает диффузию адсорбированного СО по поверхности [2]. Кроме того, авторы работы [10] показали, что на катализаторе Pd/SnO₂, проявляющем заметную активность уже при комнатной температуре, в диапазоне температур 77 – 152°С наблюдается процесс диспропорционирования СО:



Для оксидных катализаторов (Co₃O₄, CuO_x и т.д.) характерен механизм Марса-ван Кревелена, который в наиболее простой версии для Co₃O₄ может быть описан следующим образом:



где \square – кислородная вакансия [2]. Более подробно особенности окисления СО на Co₃O₄ будут рассмотрены в Разделе 1.4.3.

Таким образом, реальный механизм окисления СО как на металлических, так и на оксидных катализаторах оказывается сложнее, чем описанные выше модели, в силу чего характеристики реальных катализаторов подвержены влиянию большого числа факторов, таких как концентрация кислородных вакансий, взаимодействие частиц активной фазы с носителем, размер и дисперсность частиц металла, кислотность/основность, способность к восстановлению, удельная поверхность, пористость и т.д. [1].

1.3. Селективное окисление СО в присутствии водорода (PROX)

Топливные элементы с протонообменными мембранами представляют интерес в силу широких возможностей применения в электрических транспортных средствах и бытовой электроэнергетике. Достоинствами данных устройств являются относительно низкие рабочие температуры (80 – 200°С), стабильная работа при высокой плотности тока, небольшой вес, размеры и стоимость. Принцип работы такого топливного элемента показан на Рисунке 1.1.

На платиновом аноде топливного элемента происходит окисление используемого в качестве топлива водорода H₂ с образованием протонов H⁺. Процесс производства водорода обычно включает риформинг и частичное окисление углеводородов, паровую

конверсию и реакцию конверсии водяного газа [11]. Полученный таким образом водород содержит остаточные примеси CO в концентрации 0.5 – 1%, которые могут приводить к отравлению платинового анода [12]. Для работы топливных элементов с протонообменной мембраной необходимо, чтобы остаточная концентрация CO не превышала 10 ppm.

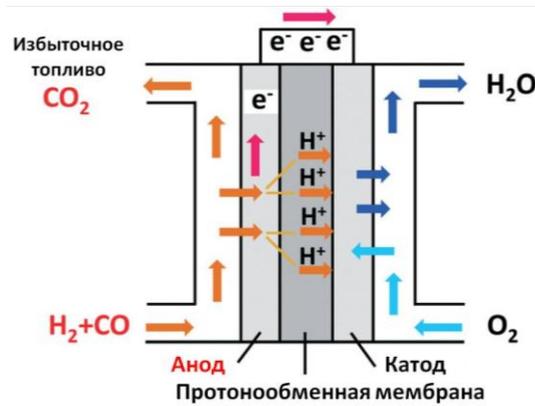
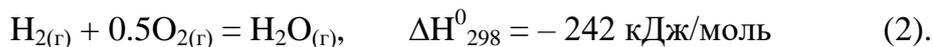
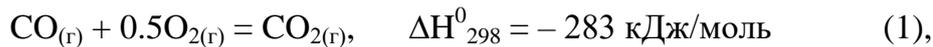
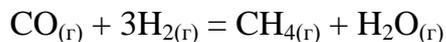


Рисунок 1.1. Принцип работы топливного элемента с протонообменной мембраной (адаптировано из [11]).

На сегодняшний день, селективное («предпочтительное») окисление CO в присутствии водорода (*preferential oxidation of CO, CO-PROX*) рассматривается как наиболее эффективный способ удаления монооксида углерода из потока водорода как с технической, так и с экономической точки зрения [11]. В условиях CO-PROX возможно протекание двух основных конкурирующих реакций:



Очевидно, побочный процесс окисления водорода (2) является нежелательным. Также параллельно может происходить метанирование:



С точки зрения эффективности CO-PROX, этого процесса также следует избегать, поскольку он приводит к потере части водорода [13].

Таким образом, в смесях, содержащих водород, кислород и CO, последний может выступать как в качестве окислителя, так и в качестве восстановителя. Это делает возможным протекание многочисленных реакций, в которых изменяется степень окисления углерода (Рисунок 1.2) [8].

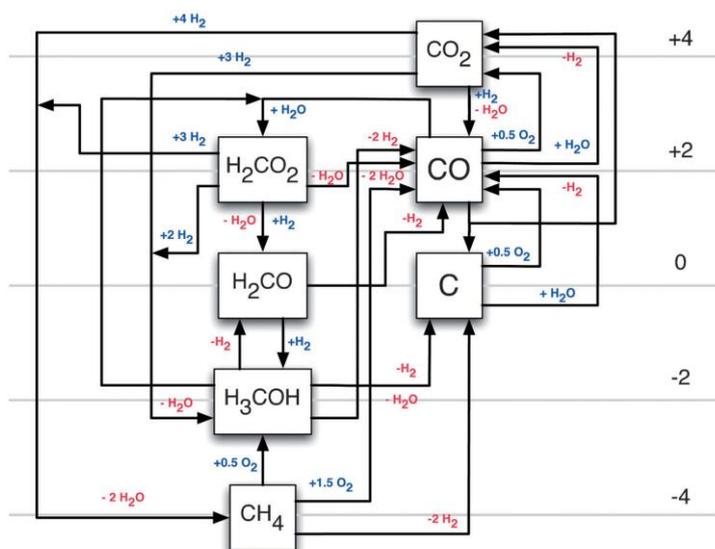


Рисунок 1.2. Некоторые реакции, возможные в системе $C_1/H/O$ [8].

Обратим внимание, что на приведенной схеме не показаны реакции, сопровождающиеся образованием связей C–C. Итак, в системе $H_2 - CO - O_2$ возможно не только окисление CO в CO_2 , но и его диспропорционирование на C и CO_2 , а также метанирование, окисление образующегося метана в метанол, формальдегид и муравьиную кислоту и т.д. Деактивация катализатора в реакционной среде может быть связана с адсорбцией воды, образованием на поверхности карбонатов или графита [14]. Следовательно, от катализатора, предназначенного для CO-PROX, требуется не только высокая активность в целевой реакции (1), но также сведение к минимуму протекания побочных реакций (селективность) и отсутствие отравления продуктами побочных реакций (стабильность).

1.4. Катализаторы полного и селективного окисления CO

1.4.1. Катализаторы на основе благородных металлов

Коммерческие катализаторы для автомобильных каталитических конверторов обычно содержат благородные металлы (Pt-Pd-Rh). Как было отмечено выше, их недостатком является проблема «холодного старта»: 100% конверсия CO обычно достигается при температуре около 400°C , а в первые минуты после запуска двигателя, пока катализатор не успел нагреться до нужной температуры, происходит выброс CO в атмосферу. Поэтому стоит задача разработки катализаторов, активных при более низких температурах [15]. В качестве таких систем предлагают материалы, содержащие кластеры золота, промотированные оксидами неблагородных металлов. Так, уже при

27°C катализатор Au-Cu/SBA-15 позволяет достичь конверсии CO 80% [16]. Однако оказывается важным наличие кластеров золота определенного размера (3 – 4 нм), а такие частицы при высоких температурах склонны к спеканию [17]. Также могут представлять интерес композиции, содержащие медь-палладиевые наночастицы. Как было показано, в такой системе присутствует ярко выраженный эффект синергизма Cu-Pd, проявляющийся в существенном снижении температуры достижения 10% конверсии CO T_{10} (127°C для Pd/Al₂O₃, 202°C для Cu/Al₂O₃ и 2°C для Cu/Pd/Al₂O₃) [15].

Катализаторы, предназначенные для селективного окисления CO в присутствии водорода (CO-PROX), также часто содержат в качестве компонента благородный металл (например, Ru, Rh, Pt [18, 19], Pd [20], Au [21]) на оксидном носителе (SiO₂, γ -Al₂O₃, SnO_x, CeO₂, TiO₂) [12]. Интересно, что как для Pt/ γ -Al₂O₃ [22] так и для Ru/ γ -Al₂O₃ [23] характерно снижение температуры 50% конверсии CO в присутствии H₂.

Обычно чистые благородные металлы на инертных носителях проявляют недостаточную селективность в CO-PROX, поэтому для облегчения окисления CO добавляют промоторы, предоставляющие активные центры для активации кислорода [24]. Pt/CeO₂ оказывается более активным в PROX по сравнению с Pt/ γ -Al₂O₃ [25]. Если в отсутствие H₂ и Pd/CeO₂ и Pt/CeO₂ являются активными катализаторами окисления CO, то в условиях CO-PROX Pt/CeO₂ показывает отличные характеристики, в то время как Pd/CeO₂ дезактивируется из-за хемосорбции водорода [26].

Катализаторы, содержащие наночастицы золота на различных носителях, также представляют интерес для применения в CO-PROX [27 - 29]. Так, авторам работы [28] удалось получить активный, селективный и стабильный катализатор Au/TiO₂, содержащий наночастицы размером около 4 нм. При 45°C конверсия CO достигла 99.5%, стабильная работа катализатора в потоке газа наблюдалась в течение 18 часов. Носитель на основе диоксида церия также позволяет достичь хороших результатов. В работе [29] сообщается о получении катализаторов на основе золота, нанесенного на диоксид церия, допированный различными переходными металлами. На Au/CeNi в диапазоне температур 60 – 130°C достигается почти 100% конверсия CO. Селективность при этом составляет 50%. Катализатор проявляет высокую стабильность: показано, что при 80°C конверсия CO поддерживается почти неизменной (92%) на протяжении 260 ч непрерывной работы в потоке газа. Тем не менее, недостатком некоторых Au-

содержащих катализаторов может быть снижение селективности при температурах выше 100°C [11].

1.4.2. Оксид церия CeO₂ как компонент каталитических систем

В отличие от металлических катализаторов, особенностью оксидных каталитических систем является наличие непосредственно в их структуре атомов кислорода, способных участвовать в процессах окисления. Образующиеся кислородные вакансии должны восполняться, чтобы обеспечить протекание каталитического цикла. Отсюда следует, что на каталитические характеристики влияет то, насколько легко атом кислорода удаляется с поверхности, т.е. ключевым фактором является энергия связи М-О, а также подвижность кислорода при его диффузии из объема на поверхность. В силу этого, свойства индивидуальных активных центров на поверхности оксидного катализатора будут зависеть от размеров кристалла, распределения доступных для реагентов граней, ребер, углов и дефектов кристаллической структуры, числа атомов, находящихся на межфазных границах и координационно ненасыщенных атомов [30].

Интерес к оксиду церия CeO₂ как к уникальному компоненту каталитических систем обусловлен, прежде всего, его кислородной емкостью, т.е. способностью в условиях каталитического процесса обратимо отдавать большие количества кислорода из кристаллической решетки, сохраняя при этом структуру флюорита:



Различают общую (термодинамическую) и динамическую (кинетическую) кислородную емкость. Если первая отражает максимальное количество кислорода, которое оксид может отдать при определенной температуре, то последняя связана с подвижностью кислорода и ограничена наиболее активными формами кислорода. Именно динамическая кислородная емкость коррелирует с каталитической активностью, в том числе, в окислении СО. Повышение концентрации кислородных вакансий облегчает диффузию кислорода в кристаллической решетке и, следовательно, увеличивает динамическую кислородную емкость [31].

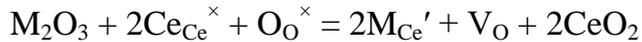
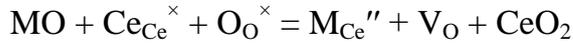
Ключевыми стадиями окисления СО на поверхности CeO₂ по механизму Марса-ван Кревелена являются образование молекулы СО₂, сопровождающееся появлением кислородной вакансии, и последующая десорбция молекулы углекислого газа. Оба процесса являются эндотермическими. Поэтому энергия, необходимая для отрыва решеточного атома кислорода с поверхности, т.е. энергия образования кислородной

вакансии (E_{vf}), непосредственно влияет на каталитическую активность в окислении СО. Показано, что величина E_{vf} демонстрирует обратную корреляцию с измеренной в эксперименте каталитической активностью, т.е. более низкое значение E_{vf} способствует более высокой активности [32]. Энергия образования кислородной вакансии на поверхности кристалла зависит, в частности, от того, на какой именно грани происходит данный процесс. Наиболее стабильные грани нанокристаллов оксида церия (111), (110) и (100) различаются по своей способности к восстановлению. Теоретические расчеты показывают, что активность граней должна уменьшаться в ряду (110) > (100) > (111) [30]. Следовательно, каталитическая активность должна зависеть от формы нанокристаллов, что и было подтверждено дальнейшими экспериментальными исследованиями. Наиболее активными в окислении СО оказались наностержни CeO_2 , поверхность которых представлена гранями (110) и (100), далее следуют нанокубы (грани (100)), а наименее активны нанокристаллы октаэдрической формы (грани (111)) [33]. Также важную роль играют размерные эффекты. Так, расчеты энергии образования кислородных вакансий в зависимости от размера наночастиц показывают, что эта величина минимальна для частиц размером 2 – 4 нм [30].

Изоморфное замещение катионов церия ионами других металлов, отличающихся радиусом и/или степенью окисления, приводит к изменениям подвижности кислорода и кислородной емкости. Частичное замещение Ce^{4+} на Zr^{4+} с образованием твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ увеличивает кислородную емкость, каталитическую активность и термическую стабильность [30]. Дело в том, что процесс восстановления Ce^{4+} в Ce^{3+} , сопровождающий образование кислородной вакансии, приводит к увеличению ионного радиуса церия, и, следовательно, к появлению напряжения кристаллической решетки, связанного с увеличением объема элементарной ячейки. Ионный радиус Zr^{4+} (0,84 Å) существенно ниже, чем у Ce^{4+} (0,97 Å), поэтому изоморфное замещение Ce на Zr компенсирует увеличение объема при восстановлении и облегчает образование вакансии, увеличивая динамическую кислородную емкость. Прежде всего, это касается именно кубической фазы ($Fm\bar{3}m$), формирующейся при содержании CeO_2 выше 80%. В диапазоне содержаний CeO_2 от 10 до 80% образуются стабильная (t') и метастабильная (t'') тетрагональные фазы ($P4_2/nmc$), а ниже 10% - моноклинная ($P2_1/c$). На реальный фазовый состав в системе Ce-Zr-O влияют не только термодинамические условия и

соотношение компонентов, но и многие другие факторы, связанные с методом приготовления [31].

Введение в решетку CeO_2 катионов двух- и трехвалентных металлов само по себе приводит к образованию кислородных вакансий:



где M – двух- или трехвалентный катион, $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times}$ – катион церия, занимающий свою позицию в решетке CeO_2 , M_{Ce}' и M_{Ce}'' – трех- и двухвалентные катионы, занявшие место церия, с одним или двумя электронами соответственно, и V_{O} – кислородная вакансия. Хотя такой процесс снижает общую кислородную емкость, динамическая кислородная емкость при этом растет за счет увеличения подвижности кислорода, вызванного появлением дополнительных вакансий [31].

Однако введение таких добавок не обязательно оказывает положительное влияние на каталитическую активность. Авторы работы [34] протестировали катализаторы CeO_2 и смешанные оксиды $\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_2$ в окислении CO в отсутствие и в присутствии водорода. Температура 50% конверсии CO (T_{50}) составила 392°C для CeO_2 и 407°C для $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$, что говорит о более низкой активности последнего. Интересно, что в присутствии водорода произошло небольшое снижение значений T_{50} . Тем не менее, речь идет об относительно высоких для практического применения температурах. Поскольку сам по себе CeO_2 проявляет недостаточно высокую каталитическую активность в окислении CO , его обычно допируют различными каталитически активными металлами, вводя их в кристаллическую решетку диоксида церия, либо нанося их на поверхность [32]. Каталитически активные металлы платиновой группы (Pt , Pd , Rh) существенно увеличивают динамическую кислородную емкость системы за счет спилловера восстанавливающего агента (H_2 или CO) [31].

1.4.3. Катализаторы на основе оксида кобальта Co_3O_4

В последнее время в качестве более дешевой альтернативы внимание исследователей привлекают катализаторы, приготовленные на основе оксидов ряда переходных металлов и не содержащие благородные металлы. Как правило, оксиды переходных металлов проявляют менее высокую активность по сравнению с благородными металлами, однако оксиды кобальта и меди представляют интерес с точки зрения практического применения.

Наиболее активной формой оксида кобальта является оксид Co_3O_4 [2]. Он же является наиболее устойчивой фазой в интервале температур 350 – 900°C. При температурах выше 900°C он теряет кислород, превращаясь в CoO [35].

Co_3O_4 имеет структуру шпинели, в которой одна восьмая всех тетраэдрических пустот занята катионами Co^{2+} , в то время как половина октаэдрических – катионами Co^{3+} . Авторы работы [36] провели моделирование поверхности Co_3O_4 на основе квантово-химических расчетов. Вдоль направления (110) можно выделить плоскости А и В, которые могут быть терминирующими на поверхности. На плоскости А расположены два катиона Co^{2+} в тетраэдрическом окружении, два катиона Co^{3+} в октаэдрическом окружении, и четыре аниона O^{2-} . На плоскости В находятся два катиона Co^{3+} в октаэдрическом окружении и четыре аниона O^{2-} . В такой структуре есть два типа анионов кислорода: O^{2f} , связанные с одним катионом Co^{2+} и одним Co^{3+} , и O^{3f} , связанные с тремя катионами Co^{3+} (Рисунок 1.3).

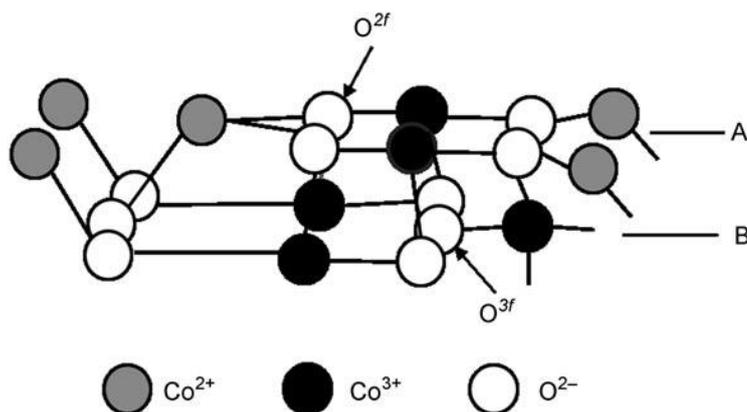


Рисунок 1.3. Модель поверхности (110) Co_3O_4 [36].

Расчеты показывают, что энергия, необходимая для удаления атома O^{2f} из решетки и образования кислородной вакансии, ниже, чем для O^{3f} . Адсорбция CO преимущественно происходит на катионах Co^{3+} . При этом они восстанавливаются до Co^{2+} , поэтому частота полосы (2006 см^{-1}), проявляющейся в ИК-спектрах CO , адсорбированного на Co_3O_4 , скорее характерна для комплексов CO с ионами кобальта в низкой степени окисления [37].

Окисление CO на Co_3O_4 происходит по механизму Марса-ван Кревелена. Предложена следующая последовательность элементарных стадий. CO преимущественно адсорбируется на Co^{3+} в октаэдрическом окружении. После этого происходит взаимодействие адсорбированной молекулы CO с находящимся по

соседству атомом O^{2f} , что приводит к образованию молекулы CO_2 и кислородной вакансии. Молекулы кислорода адсорбируются на этих вакансиях, образуя вначале интермедиаты O_2^- , за счет которых затем происходит заполнение вакансии O^{2f} [36].

Реальный процесс, опять же, может быть сложнее. Так, в окислении CO могут принимать участие не только атомы кислорода из кристаллической решетки, но и адсорбированные на поверхности активные формы кислорода (скорее всего, супероксид-анион) [2]. По-видимому, именно активный кислород, связанный с дефектами структуры, обуславливает каталитическую активность Co_3O_4 при низких температурах [38]. Способность к низкотемпературному окислению CO является привлекательной особенностью оксида кобальта. Авторы работы [7] сравнили катализаторы на основе платины и оксида кобальта, нанесенных на Al_2O_3 . На предварительно обработанном в окислительной атмосфере CoO_x/Al_2O_3 T_{50} составила $63^\circ C$, в то время как на Pt/Al_2O_3 - $187^\circ C$, т.е. в условиях эксперимента кобальтсодержащий катализатор не только не уступил платине, но значительно превзошел ее по активности. Авторы объясняют это тем, что, в отличие от платины, на CoO_x адсорбированный CO не препятствует адсорбции кислорода [7]. Тем не менее, это возможно только при условии тщательного удаления влаги из газовой смеси. Даже небольшие следы водяного пара приводят к дезактивации Co_3O_4 . В работе [39] показано, что даже присутствие 3 ppm H_2O в реакционной газовой смеси повышает температуру 50% конверсии с $-54^\circ C$ более чем на $100^\circ C$. Причиной такого процесса является блокирование адсорбционных центров молекулами воды.

Ещё одной проблемой катализаторов на основе Co_3O_4 является их невысокая стабильность: в процессе длительной работы происходит их дезактивация. Предложено несколько гипотез, объясняющих причины этого: блокирование поверхности из-за адсорбции воды, образования карбонатов, закоксовывания; необратимое восстановление катионов кобальта, а также перестройка поверхности, делающая адсорбционные центры недоступными. Авторы [6] показывают, что окислительная обработка при $250^\circ C$ позволяет регенерировать катализатор, и приводят доводы в пользу последнего предположения.

Каталитические характеристики оксида кобальта могут быть улучшены путем создания композиций CoO_x в сочетании с другим оксидным материалом. Авторы работы [4] нанесли 10% CoO_x на различные носители: TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 . Среди них самым

активным оказался $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$. Кроме того, использование оксида церия позволило существенно улучшить стабильность катализатора: добавление в поток газа 2 об.% водяного пара не повлияло на активность $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$, в то время как для $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, величина T_{50} в присутствии H_2O увеличилась на 50°C .

Возникает вопрос, можно ли добиться подобных или лучших результатов, используя вместо CoO_x оксиды других переходных металлов в сочетании с CeO_2 ? Авторы [4] сравнили активность $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ с другими композитными оксидными катализаторами на основе CeO_2 , полученными методом соосаждения. Удельные площади поверхности полученных образцов различались мало, находясь в диапазоне $45 - 63 \text{ м}^2/\text{г}$. Измеренные температуры 50% конверсии (T_{50}) приведены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1. Температуры достижения 50% конверсии CO (T_{50}) на различных оксидных катализаторах по данным работы [4].

Катализатор	$T_{50}, ^\circ\text{C}$
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$	361
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$	347
$\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$	268
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$	239
$\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$	135
NiO/CeO_2	241
CuO/CeO_2	172

Приведенные данные показывают, что наиболее перспективными материалами для каталитического окисления CO являются $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ и немного уступающий ему CuO/CeO_2 ; величина T_{50} на остальных исследованных системах оказалась заметно выше.

В ряде работ [40, 41] чистый Co_3O_4 используют как катализатор селективного окисления CO в присутствии водорода (CO-PROX). При этом зачастую важную роль играет морфология частиц катализатора на наноуровне. Например, было показано [40], что нанопроволока Co_3O_4 проявляет высокую активность в CO-PROX: при 175°C достигается конверсия CO 99%, при этом селективность составляет 50%, а также в небольшой степени наблюдается протекание побочной реакции метанирования. В работе [41] сообщается о получении наноструктур Co_3O_4 различной морфологии.

Показана зависимость каталитических характеристик в CO-PROX от кристаллографической грани, на которой происходит реакция. Наилучшие результаты были получены с использованием нанодисков с открытыми гранями (112). На них окисление CO происходит при температурах выше 80°C, в то время как водород начинает окисляться при 170°C. Конверсия CO на нанодисках Co_3O_4 при этой температуре составила 75%, в то время как катализатор с частицами в виде трехмерных наноблоков позволил достичь не более 54%.

Тем не менее, высокой конверсии CO на чистом Co_3O_4 удается добиться, как правило, при относительно высоких температурах (150 – 200°C). Комбинация Co_3O_4 с другими оксидами может способствовать расширению рабочего диапазона в сторону более низких температур. Авторы работы [42] приготовили серию катализаторов, содержащих разные соотношения Co_3O_4 и MnO_x методом соосаждения. Атомное соотношение $\text{Mn/Co} = 1/8$ оказалось оптимальным: композиция Mn-Co-O с таким составом позволяет достичь конверсию CO 92% уже при 75°C при 100% селективности, в то время как на чистом Co_3O_4 конверсия в этих условиях не превышает 10%. При 100°C конверсия CO на Mn-Co-O повышается до 97%, однако селективность начинает снижаться. Кроме того, Mn-Co-O оказывается значительно более стабильным по сравнению с Co_3O_4 . Таким образом, добавление к Co_3O_4 даже относительно небольшого количества MnO_x , который сам по себе проявляет невысокую активность, существенно улучшает каталитические характеристики. В работе [43] также представлены результаты, демонстрирующие синергический эффект оксидов кобальта и марганца. Здесь также наблюдается зависимость активности от соотношения Mn/Co, и наилучший результат достигается при мольной доле марганца 10%, что соответствует $\text{Mn/Co} = 1/9$. Как видно, и в этом случае небольшая добавка марганца производит наилучший эффект. Если на чистых Co_3O_4 и MnO_x конверсия при 80°C составляла 18% и 7,1% соответственно, то на Mn-Co-O удалось достичь конверсии 96,5% при селективности 99,8%. Приготовленные аналогичным способом системы Zn-Co-O, Cu-Co-O, Ni-Co-O и Fe-Co-O не позволили получить конверсию CO выше 19,3 – 24%, а система Cu-Ce-O – 75,3%. На дифрактограммах Mn-Co-O наблюдаются только пики, относящиеся к Co_3O_4 , т.е. оксид марганца не обнаруживается как отдельная фаза при содержании вплоть до 20% Mn. Данные ИК-спектроскопии и РФЭС показывают, что ионы марганца замещают Co^{3+} в кристаллической решетке. Однако главным фактором, обуславливающим

активность, является повышенное содержание активного кислорода (O^{\cdot}) на поверхности, что достигается при оптимальной концентрации ионов марганца в решетке.

Как было отмечено в Разделе 1.4.2, оксид церия привлекает внимание благодаря большому количеству подвижного кислорода, который он может обратимо отдавать в ходе каталитического процесса. Добавление CeO_2 к оксиду кобальта также позволяет получить перспективные катализаторы для CO-PROX. В работе [44] сообщается о получении высокоэффективного катализатора Co_3O_4/CeO_2 , содержащего 10 масс.% Co. Максимальная конверсия около 100% достигается на нем при 175°C. В этих условиях катализатор показал хорошую стабильность, не теряя активность на протяжении 1300 мин. Авторы связывают это с тем, что восстановление Co^{3+} в таких условиях не происходит, а именно этот процесс может отвечать за потерю активности. Тем не менее, при температурах выше 175°C конверсия CO падает, т.к. конкурирующая реакция – окисление H_2 – начинает протекать с заметной скоростью, приводя к расходу кислорода. Значимость конкурирующей реакции возрастает при более высоких температурах, поскольку измеренная энергия активации окисления водорода (74 кДж/моль) выше, чем энергия активации окисления CO (52 кДж/моль).

Авторы работы [45] также сообщают о высокой стабильности полученного катализатора (35% масс. Co_3O_4/CeO_2). При 200°C течение 30 ч конверсия CO поддерживалась на уровне около 100%, селективность при этом составляла 50 – 60%. Была показана важность условий предварительной окислительной обработки катализатора, эффект который авторы объясняют повышенным содержанием Co^{3+} .

Авторы [13] исследовали поведение Co_3O_4 и $CeO_2-Co_3O_4$ в CO-PROX. При том, что сам диоксид церия малоактивен в PROX, добавление 10% CeO_2 к Co_3O_4 снижает T_{50} с 139°C до 108°C, а скорость реакции при 70°C при этом увеличивается более чем в 2.5 раза. Восстановление $CeO_2-Co_3O_4$ происходит при более высокой температуре по сравнению с Co_3O_4 , что способствует расширению температурного диапазона, в котором может происходить окисление CO. Авторы связывают наблюдаемый синергический эффект с образованием структур типа Co-O-Co-O-Ce-O-Ce на межфазной границе, что облегчает активацию кислорода и/или образование кислородных вакансий. В работе [46] показано, что взаимодействие Co_3O_4 и CeO_2 приводит к увеличению концентрации Co^{3+} , что способствует высокой каталитической активности. Авторами данной работы получен активный и стабильный катализатор $Co_3O_4-CeO_2$. Возможность достижения

конверсии CO >99% в относительно широком температурном диапазоне 160 – 220°C и стабильная работа на протяжении 54 ч говорят о наличии потенциала для практического применения. Однако селективность в этих условиях составляет около 50%.

Дальнейшее улучшение каталитических характеристик возможно за счет приготовления полиметаллических композиций, т.е. добавления третьего, четвертого и т. д. компонента к биметаллическим кобальт-цериевым оксидным катализаторам. Наибольший интерес в качестве таких промотирующих добавок представляют цирконий, который, как было отмечено в Разделе 1.4.2, при добавлении к CeO₂ способен улучшить его кислородную емкость, а также марганец, оказывающий промотирующее действие в виде небольших добавок к Co₃O₄. Помимо CeO₂, в качестве компонента полиметаллических систем используют и некоторые другие оксиды, например, оксид железа. В Таблице 1.2 приведены примеры нескольких работ, в которых исследовали полиметаллические оксидные системы, и их основные результаты.

Таблица 1.2. Примеры описанных в литературе полиметаллических катализаторов селективного окисления CO

Ссылка	Состав катализатора	Основные результаты
[47]	Co ₃ O ₄ -MnO _x -CeO ₂	При Co:Mn:Ce = 8:1:1 широкое «окно» 100% конверсии CO (80-180°C) Эффект Mn за счёт увеличения содержания Co ³⁺
[48]	25%Co ₃ O ₄ /Ce _{0.9} M _{0.1} O ₂ M = Ti, Zr, Fe, Mn, Sn	Эффективность добавок: Mn>Zr>Fe>Sn>Ti 100% конверсия CO при 125-200°C с исп. Mn Выше содержание Co ³⁺ и дисперсность Co ₃ O ₄
[49]	Co ₃ O ₄ -MO _x /Ce _{0.85} Zr _{0.15} O ₂ M = Cr, Mn, Fe, Ni	Эффективность добавок: Mn>Fe; добавки Ni и Cr снижают активность Оптимальное соотношение Co:Mn = 8:1 Выше дисперсность Co ₃ O ₄ Взаимодействие Co ²⁺ +Mn ⁴⁺ ↔Co ³⁺ +Mn ²⁺ /Mn ³⁺ 16%Co ₃ O ₄ -MnO _x /Ce _{0.85} Zr _{0.15} O ₂ : 100% конверсия CO при 150-200°C
[50]	Смешанный оксид Co-Mn-Ce-O	Оптимальное соотношение Co:Mn = 4:1 100% конверсия при 150 – 180°C Эффект Mn: увеличение поверхности и улучшение окислительно-восстановительных свойств
[51]	Co-Mn-O/FeO _x	Оптимальное соотношение Co:Mn = 8:1 Широкое «окно» 100% конверсии CO (75-200°C)

Авторы статьи [14] обсуждают причины дезактивации катализаторов на основе смешанных оксидов Co-Mn-Ce в присутствии CO₂. Предложен следующий механизм. Активным центром, необходимым для окисления CO, является Co³⁺. В процессе реакции они восстанавливаются с образованием ионов Co²⁺, на которых хорошо адсорбируются молекулы углекислого газа. Адсорбированный CO₂ делает затруднительным окисление Co²⁺ → Co³⁺, происходит разрыв каталитического цикла и катализатор дезактивируется. Для регенерации катализатора необходима десорбция CO₂ и окислительная обработка.

Можно сделать вывод, что каталитические системы на основе Co₃O₄, а в особенности Co₃O₄/CeO₂, а также полиметаллические оксидные системы Co-Mn-Ce-O, Co-Ce-Zr-O, Co-Mn-Ce-Zr-O являются перспективными катализаторами для низкотемпературного окисления CO и CO-PROX. Синергический эффект кобальта и церия объясняют облегчением образования кислородных вакансий, а также увеличением содержания активных центров Co³⁺ в присутствии церия.

1.4.4. Катализаторы на основе оксида меди CuO

В отличие от Co₃O₄, нанесенный CuO редко используется в окислении CO. Специфика оксида меди заключается в том, что степень окисления меди легко изменяется, и в зависимости от условий реакции в катализаторе могут сосуществовать CuO, Cu₂O и Cu⁰, причем все три формы в той или иной степени обладают каталитической активностью [2].

Часто CuO наносят на оксиды алюминия или циркония [52]. В работе [53] показано, что CuO более стабилен в присутствии диоксида серы по сравнению с Co₃O₄. Носитель позволяет стабилизировать более активные формы меди. Помимо инертных носителей, большой интерес вызывает диоксид церия [4, 54-58], улучшающий свойства каталитической системы за счет высокой кислородной емкости [2]. Установлено, что взаимодействие меди с оксидом церия заключается в ряде взаимосвязанных явлений [54, 55]:

- повышение количества дефектов и кислородных вакансий;
- стабилизация Cu⁺ за счет окислительно-восстановительного взаимодействия $Cu^{2+} + Ce^{3+} \leftrightarrow Cu^{+} + Ce^{4+}$;
- повышение содержания подвижного (адсорбированного, слабо связанного) кислорода на поверхности.

Все эти явления в совокупности способствуют повышению каталитической активности в окислении СО по механизму Марса-ван Кревелена. Авторами работы [56] предложен механизм окисления СО на Cu/CeO_2 , включающий следующие стадии:

1. хемосорбция СО на центрах Cu^+ с образованием карбониллов Cu^+-CO на поверхности катализатора;
2. активация адсорбированного кислорода на кислородных вакансиях и образование активных форм кислорода O_2^- ;
3. реакция между Cu^+-CO и O_2^- ;
4. адсорбция O_2 из газовой фазы на поверхность катализатора.

Таким образом, активность катализатора определяется содержанием Cu^+ , адсорбированного кислорода и кислородных вакансий.

Как показано в работе [54], форма наночастиц оксида церия существенно влияет на эффективность протекающего взаимодействия с медью, и, следовательно, на активность катализаторов Cu/CeO_2 . Наиболее активными оказались материалы, приготовленные на основе наностержней CeO_2 , поверхность которых представлена гранями (110) и (100). Температура достижения 50% конверсии СО (T_{50}) на таком катализаторе составила 72°C . Выше (см. Раздел 1.4.2) отмечалось, что сами по себе наностержни CeO_2 (без нанесенных активных компонентов) наиболее активны в окислении СО по сравнению с нанокристаллами другой морфологии [33].

В работе [57] показано, что и морфология CeO_2 , и содержание меди оказывают влияние на природу формирующихся медных центров. По мере увеличения содержания Cu , последовательно образуются изолированные ионы Cu ; кластеры CuO_x , сильно и слабо взаимодействующие с CeO_2 ; высокодисперсные наночастицы CuO ; крупные частицы CuO . Взаимодействие CuO_x и оксида церия зависит от кристаллографической грани и оказывается наиболее сильным на поверхности (110). При этом изолированные ионы Cu^+ и слабо взаимодействующие кластеры CuO_x в основном наблюдаются на гранях (100). Данные факторы заметно влияют на активность катализаторов в окислении СО.

Оптимальное соотношение меди и церия способствует наилучшим каталитическим характеристикам. Авторы работы [56] сообщают, что наиболее высокую активность показал катализатор с атомным отношением $\text{Cu}:\text{Ce} = 2:8$ (20 ат.% Cu). Конверсия СО 90% на нем достигается при 86°C . В работе [58] исследовали каталитическую

активность нанокмпозитов CuO/CeO_2 в широком диапазоне составов от 0 до 50 ат. % Cu. Авторы определили, что оптимальному составу соответствует содержание Cu 20 ат. %. Для такого катализатора величина T_{50} составила 98°C .

Большое количество исследований в последнее время посвящено использованию систем $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ в качестве катализаторов для CO-PROX [11, 59–72]. Для высокой активности таких катализаторов в селективном окислении CO также важную роль играет образование кислородных вакансий и окислительно-восстановительное взаимодействие между парами $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ и $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ [60–62]. Как правило, такие системы показывают хорошие каталитические характеристики (высокая конверсия CO, широкий диапазон рабочих температур). В качестве активных центров, играющих ключевую роль в окислении CO, называют высокодисперсные кластеры Cu_xO на поверхности оксида церия [62], либо структуры $\text{Cu}-[\text{O}_x]-\text{Ce}$, возникающие при взаимодействии на поверхности между медной и цериевой фазами [63, 64]. Однако при рассмотрении процессов в присутствии водорода необходимо учитывать и возможность протекания побочной реакции окисления H_2 . В каталитических системах $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ за такой процесс могут быть ответственны частично восстановленные массивные частицы оксида меди [60, 61, 65–69]. Утверждается, что целевая реакция окисления CO протекает благодаря каталитическому циклу, включающему переход между Cu^+ и Cu^{2+} , в то время как металлическая медь Cu^0 , образовавшаяся при восстановлении в условиях реакции, способна катализировать окисление водорода [67]. Авторы статьи [68] установили, что CeO_2 может подавлять восстановление меди до металла и благодаря этому препятствовать ухудшению каталитических характеристик. С другой стороны, в работе [69] показано, что эффект синергизма меди и оксида церия может проявляться и в побочной реакции окисления H_2 . Роль различных состояний меди в селективном окислении CO на CuO/CeO_2 также не является однозначной. Например, в работе [70] был предложен механизм окисления CO, включающий участие пары Cu^0/Cu^+ .

Существенное влияние на каталитическую активность нанесенных систем $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ оказывает природа носителя, его структура и удельная поверхность. Например, авторы работы [71] получили катализаторы, содержащие $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ на SiO_2 с различной величиной удельной поверхности (650, 200 и $20 \text{ м}^2/\text{г}$). Оказалось, что носитель с наиболее низкой поверхностью позволил получить катализатор с наилучшими характеристиками, на котором конверсия CO при 160°C превысила 99%. Это

достигается благодаря более тесному контакту между наночастицами оксидов. Несмотря на высокую активность и стабильность, сообщается о частичной дезактивации под действием CO_2 и воды. В работе [72] сравнивали катализаторы CuO-CeO_2 на основе мезопористого SiO_2 с различной структурой (SBA-15 и SBA-16). Оказалось, что при близком значении удельной поверхности структура пор заметно влияет на активность и селективность. Катализатор на основе SBA-15 позволил достичь значения конверсии $\text{CO} \geq 99\%$ при 175°C .

В работе [73] описан катализатор, содержащий атомы меди, нанесенные на $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ($\text{Ce/Ti} = 0.18$). Высокую дисперсность CeO_2 удалось получить благодаря взаимодействию с оксидом титана. Как было показано при помощи спектроскопии ЭПР, медь в таком катализаторе преимущественно находится в виде изолированных атомов, чему способствует низкое содержание меди (0.05 масс.%). Другими словами, данная система фактически представляет собой одноатомный катализатор (*single atom catalyst*). Благодаря этим особенностям, катализатор продемонстрировал необычно высокую активность (в расчете на массу меди), а также высокую стабильность и селективность окисления CO в присутствии водорода. Таким образом, взаимодействие с носителем является важным фактором, позволяющим управлять каталитическими характеристиками.

Высокая дисперсность и присутствие активных центров на основе изолированных атомов или небольших кластеров позволяет получить активный катализатор при меньшей загрузке активного компонента. С этой точки зрения, цеолиты представляют собой интересный материал, который может выступать в качестве матрицы для создания новых активных центров, не характерных для «обычных» оксидных систем.

1.5. Особенности структуры и свойств цеолитов

Цеолиты представляют собой природные и синтетические микропористые кристаллические алюмосиликаты. Их кристаллическая решетка построена из соединенных общими вершинами тетраэдров $[\text{TO}_4]$, где Т – атом кремния или алюминия. Цеолиты могут быть представлены в виде кремниевой решетки, в которой часть атомов Si^{4+} замещена атомами Al^{3+} . Положительные противоионы (протон, катионы аммония, щелочных и щелочноземельных металлов, катионы переходных и редкоземельных металлов) компенсируют избыточный отрицательный заряд тетраэдрического алюминия. Из-за формального отрицательного заряда

алюмокислородного тетраэдра при гидротермальном синтезе цеолита невозможно формирование фрагмента Al-O-Al, а, следовательно, отношение Si/Al в цеолитах ограничено снизу и не может быть меньше 1, что зафиксировано в виде правила Левенштейна.

Первичные строительные блоки цеолита, в качестве которых выступают тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$, объединяются во вторичные строительные блоки, в качестве которых выступают различные группировки тетраэдров – кольца разного размера, призмы и т.д., а они, в свою очередь, образуют каркас цеолита. Существует множество различных структурных типов таких каркасов, около 200 синтезированных либо встречающихся в природе, и миллионы предложенных гипотетических структур. Каркас содержит внутренние каналы и полости, которые способны содержать ионы, атомы и молекулы, размер которых соответствует размеру свободного пространства. Именно это обуславливает уникальные ионообменные, адсорбционные и каталитические свойства цеолитов. Поскольку размеры каналов цеолита близки к размерам некоторых молекул, цеолиты способны избирательно пропускать молекулы определенного размера – поэтому их называют молекулярными ситами [74, 75].

Цеолит ZSM-5 является одним из наиболее широко используемых синтетических цеолитов благодаря своим структурным и каталитическим свойствам и высокой термической стабильности [76].

Структура цеолита ZSM-5 (MFI) изображена на Рисунке 1.4.

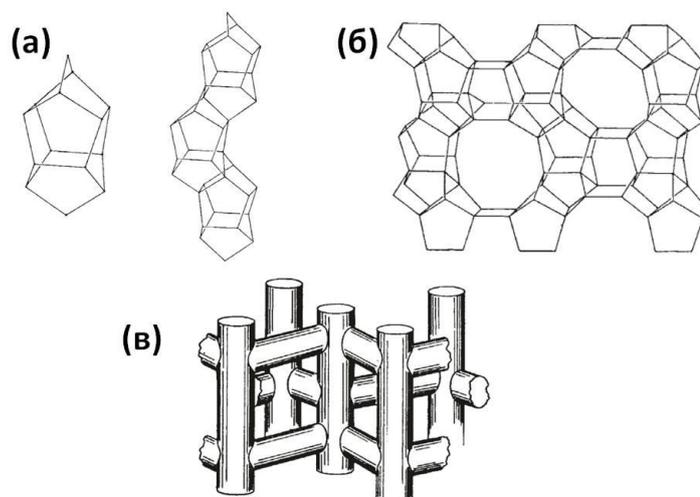


Рисунок 1.4. Структура цеолита ZSM-5: (а) – строительный блок, состоящий из пятичленных колец, и цепочка из таких блоков; (б) – слой из объединенных цепочек; (в) – структура прямых и синусоидальных каналов (адаптировано из [76])

Тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ объединяются в пятичленные кольца, которое, в свою очередь, образуют составные строительные блоки, изображенные на Рисунке 1.4, а. Такие блоки объединяются в цепочки, а цепочки – в слои (Рисунок 1.4, б). Множество таких слоев образуют трехмерный каркас с системой каналов, пересекающихся под прямым углом. Это так называемые прямые и «синусоидальные» каналы (Рисунок 1.4, в). В сечении такие каналы имеют форму десятичленных колец (10MR) [77]. В цеолитах других структурных типов присутствуют кольца разного размера вплоть до 18-членных (Рисунок 1.5).

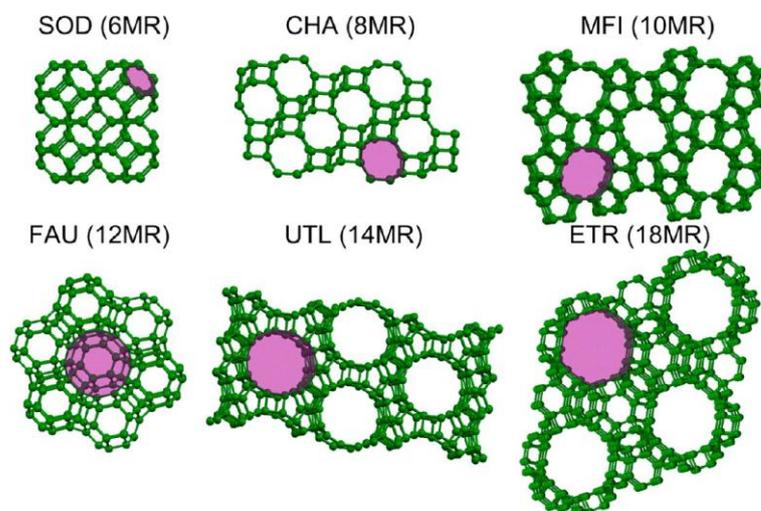


Рисунок 1.5. Структуры цеолитов с каналами разных размеров: SOD с 6-членным кольцом (6MR, 2.8 Å), CHA с 8-членным кольцом (8MR, 3.8 Å), MFI с 10-членным кольцом (10MR, ~5.5 Å), FAU с 12-членным кольцом (12MR, 7.4 Å), UTL с 14-членным кольцом (14MR, ~9.5 Å), ETR с 18-членным кольцом (18MR, 10.1 Å) [78].

1.6. Возможные химические состояния переходных металлов и церия в металл-модифицированном цеолите и их роль в окислительно-восстановительных каталитических реакциях

Присутствующие в цеолите мостиковые гидроксогруппы Si-OH-Al являются сильными Бренстедовскими кислотными центрами. Протоны таких групп способны обмениваться на катионы металла [75]. Соответственно, количество металла, которое может быть введено в цеолит в виде катионов металлов, замещающих «кислые» протоны, определяется содержанием алюминия в каркасе цеолита. Очевидно, что в случае введения в цеолит однозарядных катионов каждый такой катион будет замещать один протон. Однако для обмена катиона с зарядом +2 необходимо, чтобы поблизости в

каркасе цеолита располагались 2 атома алюминия. На Рисунке 1.6 показаны возможные конфигурации атомов алюминия в одном кольце каркаса цеолита типа MFI (ZSM-5). Так, два атома алюминия, образующие пару, могут быть разделены одним, двумя либо тремя атомами кремния.

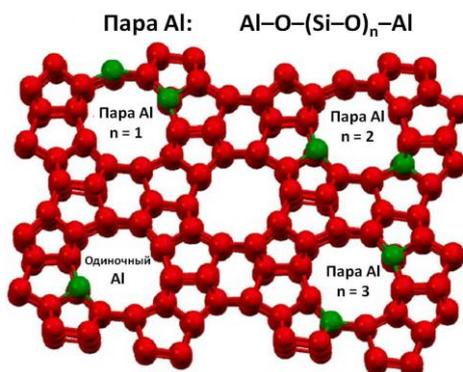


Рисунок 1.6. Возможные конфигурации из атомов алюминия в каркасе цеолита MFI (ZSM-5) [78].

Как показано авторами работ [79 – 83], именно распределение атомов алюминия в каркасе высококремнистых цеолитов является ключевым фактором формирования катионных центров. Присутствие «пар Al» является необходимым для обмена протонов на двухвалентные катионы или комплексы трехвалентных катионов. Оказалось, что в процессе ионного обмена и последующей дегидратации «голые» (т.е. не имеющие лигандов таких как H_2O или OH^-) катионы Co^{2+} занимают позиции, связанные с последовательностью $\text{Al-O-(Si-O)}_n\text{-O-Al}$, где $n = 1$ или 2. В цеолите ZSM-5 выделяются три типа таких позиций с разной локальной структурой, обозначенные α , β и γ . Структура α -, β - и γ -центров и их положения в каналах цеолита ZSM-5 показаны на Рисунке 1.7. Аналогичные α -, β - и γ -позиции выделяются в цеолитах других структурных типов: Бета, морденит, ферьерит [80, 81].

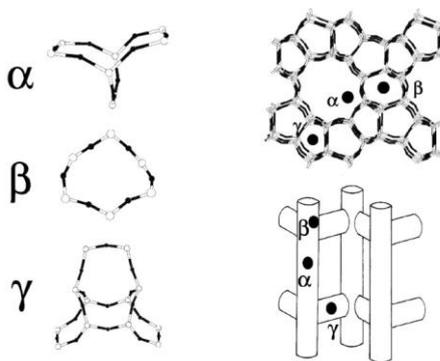


Рисунок 1.7. Структура α -, β - и γ -центров и их положения в каналах цеолита ZSM-5 [79].

В случаях, когда локального отрицательного заряда цеолитного каркаса недостаточно для компенсации заряда двух- или трехвалентного катиона, могут сформироваться одно- или двухзарядные оксокомплексы, стабилизируемые вблизи изолированного атома Al или их пары, например, $[\text{Cu}^{2+}\text{OH}]^+$; $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2]^+$. При благоприятном расположении атомов алюминия возможно формирование биядерных комплексов с мостиковым кислородом, например, $[\text{Co}-\text{O}-\text{Co}]^{2+}$ [82].

Цеолиты, модифицированные кобальтом, обычно содержат три основных формы кобальта в разных пропорциях в зависимости от метода приготовления, количества кобальта, содержания и распределения алюминия в цеолите:

- изолированные катионы Co^{2+} в ионообменных позициях цеолита,
- катионные оксокомплексы, или оксокатионы,
- CoO и Co_3O_4 .

Их концентрация, структура и положение контролируются отрицательным зарядом цеолитного каркаса [79 – 90], оказывая влияние на каталитические свойства материала.

Кобальт-модифицированные цеолиты применяют в реакции селективного восстановления оксидов азота (SCR- NO_x , *selective catalytic reduction*) пропаном [83, 84], метаном [85 – 89], пропаном [90] и т.д. В статье [83] показано, что изолированные катионы Co^{2+} в цеолите Бета катализируют восстановление NO только в сухих условиях, дезактивируясь в присутствии водяного пара. В то же время, оксокатионы кобальта остаются активными при содержании H_2O до 10% в газовой смеси благодаря тому, что молекулы воды на них не адсорбируются. Дальнейшие исследования [84] показали, что именно оксокатионы $[\text{Co}(\text{III})\text{O}]^+$ являются ключевыми активными центрами в данной системе. Более высокое содержание Al в цеолите Бета позволяет сформировать большее количество таких центров, и, следовательно, способствует высокой активности.

В работах [85–88] рассмотрены механизмы реакции селективного восстановления NO метаном на кобальт-модифицированных цеолитах (ZSM-5, морденит, SSZ-13). Согласно [85], активными центрами восстановления NO являются состоящие из атомов кобальта и кислорода «микроагрегаты», формирующиеся в каналах цеолита. По данным [86–88], на оксокатионах кобальта $[\text{Co}_x\text{O}_y]^{n+}$ или оксидных кластерах Co_xO_y , содержащих Co^{3+} , происходит окисление NO кислородом. За дальнейшую стадию с участием метана, приводящую к образованию N_2 , CO_2 и H_2O , отвечают изолированные ионы Co^{2+} [85]. Авторами работы [90] показана важная роль полиядерных оксокатионов кобальта в

процессе селективного восстановления NO пропаном. Здесь данные центры также ответственны за стадию окисления NO.

По данным [91], высокодисперсные оксидные наночастицы Co_3O_4 на цеолите ZSM-5 катализируют окисление (горение) метана. В работе [92] изучали полное окисление пропана до CO_2 на цеолитах ZSM-5 с разным отношением Si/Al, модифицированных кобальтом. Полученные композиты содержали Co_3O_4 , а также оксокатионы кобальта и Co^{2+} в ионообменных позициях. На основе кинетических экспериментов авторами был сделан вывод, что наиболее вероятным представляется протекание реакции по механизму Марса-ван Кревелена. Интересно, что с ростом содержания алюминия в цеолите активность увеличивается. Мы можем предположить, что этот факт указывает на ключевую роль оксокатионов кобальта в окислительном процессе, поскольку количество таких центров, как было отмечено выше, определяется содержанием Al.

Статья [93] посвящена частичному окислению метана в метанол и формальдегид на Co-ZSM-5. Отмечено, что состояние кобальта в катализаторах влияет на преимущественное образование того или иного продукта окисления. Если изолированные катионы способствуют селективному образованию формальдегида, то на оксидных частицах (Co_3O_4 , CoO) метан окисляется в метанол.

Цеолиты, содержащие никель, также проявляют каталитическую активность в окислительно-восстановительных процессах. Например, в работе [94] сообщается, что Ni-модифицированный цеолит ITQ-2 активен в реакции метанирования CO_2 , чему способствует высокая дисперсность NiO на поверхности [94].

Много работ посвящено активным центрам, формирующимся в цеолитах, содержащих медь [95 – 106]. Они, как и Fe-, Co- и Ni-модифицированные цеолиты [95], представляют интерес своей способностью к эффективному окислению метана. Оксокатионы меди и железа, стабилизированные цеолитным каркасом, даже сравнивают с активными центрами металлоэнзимов метанотрофных организмов [96, 97]. В качестве активных центров окисления метана в метанол рассматривают как биядерные $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ [98, 99] так и трехядерные $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ [100–102] оксокомплексы. В работе [103] были теоретически предсказаны условия, которые должны способствовать предпочтительному формированию биядерных или трехядерных оксокатионов. Согласно теоретическим расчетам, представляется возможным формирование в 8-членном кольце

морденита более крупных кластеров $[\text{Cu}_n\text{O}_n]^{2+}$ и $[\text{Cu}_n\text{O}_{n-1}]^{2+}$ ($n = 4, 5$), также активных в окислении метана [104]. Таким образом, известны оксокластеры меди различной нуклеарности [105]. Их размер зависит, в том числе, от структуры цеолита [106].

Согласно теоретическим расчетам, оксокатионы типа $[\text{MO}]^+$, содержащие металл в степени окисления $+3$, в высококремнистых цеолитах склонны к самоорганизации в биядерные катионные кластеры $[\text{M}-(\mu\text{-O})_2\text{-M}]^{2+}$. Это было показано для алюминия, меди, железа [107] и галлия [108] в структуре цеолита ZSM-5. Стабилизированные в цеолитах оксокатионы редкоземельных элементов пока недостаточно изучены. Было показано, что введение La^{3+} в цеолит типа фожазита приводит к образованию полиядерных кластеров с мостиковыми ОН-группами. Про церийсодержащие цеолиты известно, что в них могут существовать ионы CeOH^{2+} [109]. При прокаливании в атмосфере кислорода они могут окисляться до CeO_2 . Также сообщалось о получении цеолита Y, содержащего ионы Ce^{3+} , CeOH^{2+} , и даже кластеры $\text{Ce}_4\text{O}_4^{4+}$ [110].

При введении в цеолит разных металлов возможно образование смешанных оксокатионов, что в некоторых случаях может приводить к синергическим эффектам в катализе. Например, оказалось, что в присутствии внерешеточного алюминия введенная в морденит медь может формировать смешанные медно-алюминиевые оксокатионы $[\text{Cu}_2\text{AlO}_3]^{2+}$ и $[\text{Cu}_2\text{AlO}_4\text{H}]^{2+}$, выступающие как активные центры в окислении метана [111, 112]. В работе [5] показано существование стабилизированных в цеолите смешанных оксо-поликатионных кластеров, содержащих разные металлы (CuZn, CuMn), и обладающие разной активностью в окислении СО. Авторы [113] на основе квантово-химических расчетов методом DFT показали, что оксокатионы $[\text{Cu-O-Ag}]^{2+}$ и $[\text{Cu-O-Au}]^{2+}$ обладают более высокой активностью в окислении метана по сравнению с $[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$. В работе [114] предполагается существование формирующихся в цеолите ZSM-5 смешанных Fe-Ce катионов с мостиковыми структурами Fe-O-Ce, активных в селективном восстановлении NO аммиаком.

1.7. Катализаторы окисления СО на основе цеолитов

Несмотря на обилие исследований, направленных на разработку катализаторов окисления СО, лишь небольшая часть из них посвящена каталитическим системам на основе цеолитов. Среди них немалая часть представлена исследованиями материалов, содержащих благородные металлы (Ag [115], Au [116–118], Pd [119–122], Pt [123–125]), в СО-ТОХ [115–121, 123] и СО-PROX [122, 124, 125]. Например, авторы работы [115]

сообщают о получении высокоактивного катализатора окисления CO на основе цеолита ZSM-5, модифицированного серебром. Интересно, что активность Ag/ZSM-5 сильно зависит от содержания алюминия в цеолите: более высокое значение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ способствует более высокой активности. Наиболее активный образец Ag/ZSM-5 позволил достичь 90% конверсии CO уже при 40°C. Активными центрами выступают кластеры серебра размером менее 2 нм. В работе [119] было обнаружено, что содержание алюминия в цеолите ZSM-5 влияет на окислительное состояние палладия, нанесенного на него методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД), и, в силу этого, на активность в окислении CO. Нанесенная на ZSM-5 методом ЛЭД платина (0.05 масс.%) активна в селективном окислении CO в присутствии водорода и позволяет достичь 100% конверсии CO при 130°C [124]. Цеолит ZSM-5, модифицированный платиной и кобальтом, оказывается высоко эффективным в CO-PROX, поддерживая конверсию CO вблизи 100% в широком диапазоне 50 – 150°C [125].

Однако цеолиты, модифицированные переходными металлами и не содержащие благородных металлов, используются в окислении CO достаточно редко. Активность в CO-TOX проявляют модифицированные железом цеолиты ZSM-5 [126, 127] и Бета [128, 129]. Показано [128, 129], что в качестве активных центров окисления CO могут выступать ионы железа, непосредственно внедренные в каркас цеолита.

Цеолит ZSM-5, модифицированный медью, также может катализировать окисление CO [130]. Существует несколько работ, в которых исследовали окисление CO на цеолите с нанесенными оксидами меди и церия [131–135]. По данным [131], для катализатора на основе цеолита 4A с нанесенными 5.1 масс.% Cu и 15.7 масс.% Ce значение T_{50} в CO-TOX составило 127 °C. В работе [132] сообщается, что на цеолите NaX с 12.4 масс.% Cu и 18.6 масс.% Ce конверсия CO 90% достигается при температуре около 150°C. Как можно заметить, в этих катализаторах содержания оксидов достаточно большие, и поэтому маловероятно, что по механизму каталитического действия они отличаются от обычных оксидных систем CuO-CeO₂.

С точки зрения возможности проявления специфики цеолита как носителя работа [133], возможно, выглядит более интересной. Ее авторы получили активный катализатор ($T_{50} = 189$ °C), содержащий лишь 2 масс.% Cu и 2 масс.% Ce. Эффект синергизма металлов в окислении CO на Cu-Ce-ZSM-5 авторы [133] объяснили внедрением ионов меди в решетку оксида церия. Дальнейшее улучшение каталитических характеристик

было достигнуто с помощью добавки циркония [134]. Однако следует учесть, что церий и медь в такой системе могут находиться не только в виде оксидов, но и в виде оксокатионов, потому участие смешанных медь-цериевых оксокатионов в каталитической реакции нельзя исключать, тем более что есть примеры синергических эффектов, проявляющихся именно благодаря образованию смешанных катионных центров. Например, в работе [5] с помощью применения метода ЭПР спектроскопии показано, что в каналах модифицированного переходными металлами низкокремнистого фожазита действительно могут формироваться смешанные CuZn поликатионы, обуславливающие повышенную каталитическую активность по сравнению с монометаллическими Cu-содержащими и Zn-содержащими системами.

В статье [135] сообщается о разработке катализаторов, содержащих оксиды меди и церия на мордените, нанесенном на латунные микросетки; полученные материалы были испытаны не только в CO-TOX, но и в CO-PROX. В присутствии водорода конверсия CO 100% достигается при 220°C, но селективность резко снижается при температурах выше 150°C. Возможность применения других цеолитов, модифицированных медью и церием, в CO-PROX а также влияние структуры цеолита и содержания алюминия в каркасе на их каталитические характеристики в полном и селективном окислении CO остаются неизученными.

Авторы работы [136] сообщают о необычно высокой активности в окислении CO цеолита ZSM-5, модифицированного цинком. Показано, что активными центрами системы Zn-ZSM-5 являются катионы Zn^{+} , на которых происходит адсорбция и активация O_2 . Стабилизации нетипичного состояния ионов цинка способствует каркас цеолита.

В статье [137] сообщается о получении катализатора на основе цеолита LTA, содержащего инкапсулированные наночастицы Co_3O_4 . Такие частицы проявляют активность в окислении CO и NO. В работе [138] было показано, что введение кобальта в цеолит ZSM-5 позволяет получить активный и стабильный катализатор окисления CO. Активными центрами в таком катализаторе являются Co^{+3} -содержащие оксокатионы $[Co_xO_y]^{n+}$ ($n = 1, 2$), в том числе возможна структура $[Co-(\mu-O)_2-Co]^{2+}$. Оксокатионы в каналах цеолита оказываются более активными в окислении CO, чем частицы оксида кобальта на поверхности. Оказалось, что лучшим методом приготовления катализатора для формирования таких активных центров является пропитка по влагеёмкости. Исходя

из этого, интересно проверить, возможно ли улучшить каталитические характеристики такой системы благодаря синергическому взаимодействию с церием, и будет ли механизм такого взаимодействия в цеолите отличаться от «традиционных» оксидных систем.

Общее заключение к обзору литературы

Катализаторы на основе переходных металлов, в особенности оксидные системы $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ и CuO-CeO_2 рассматриваются как перспективная альтернатива благородным металлам для процессов полного и селективного окисления CO. Зачастую они обладают хорошими каталитическими характеристиками и в ряде случаев не уступают благородным металлам по активности, однако проблемы стабильности и дезактивации катализаторов не до конца решены. На каталитические характеристики сильно влияет размер и морфология частиц, допирование различными добавками, взаимодействие с носителем, режим предварительной обработки, изменяющий окислительное состояние металлов. Цеолиты позволяют получить новые типы активных центров (катионы и оксокатионы металлов), не характерные для оксидных систем. Благодаря высокой дисперсности активного компонента, его содержание в катализаторе может быть уменьшено при достаточно высокой активности. В некоторых случаях катализаторы на основе цеолитов демонстрируют высокую активность и стабильность. Структура каркаса цеолита и содержание в нем алюминия влияют на состояние нанесенного металла и позволяют управлять формированием активных центров. Это открывает новые направления для разработки катализаторов окисления CO.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Приготовление катализаторов

Для приготовления катализаторов в работе использовали следующие химические реактивы:

- Гексагидрат нитрата церия (III), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Aldrich
- Тетрагидрат ацетата кобальта (II), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, химически чистый, Иреа2000
- Моногидрат ацетата меди (II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99%, Aldrich
- Цеолиты ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80; 55; 30$) и Бета ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$), Zeolyst, $S_{\text{уд}} = 425; 425; 405; 710 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Исходный цеолит прессовали в таблетки, которые затем измельчали. Использовали гранулы диаметром 0.4–0.8 мм. Для получения водородных форм (далее обозначены как HZ) исходный цеолит прокачивали при 550°C (ZSM-5) либо 450°C (Бета) в токе воздуха в течение 8 ч.

2.1.1. Приготовление систем Co/Ce/ZSM-5¹

Синтез монометаллических образцов Co/ZSM-5 осуществляли методом пропитки по влагоемкости. Навеску ацетата кобальта растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, полученным раствором пропитывали гранулы прокаленного цеолита. Сушили при комнатной температуре в течение суток, затем в печи при 120°C в течение 8 ч, после чего прокачивали в токе воздуха при 450°C в течение 3 ч.

Синтез монометаллических образцов Ce/ZSM-5 проводили аналогично, но вместо ацетата кобальта использовали нитрат церия. Для приготовления биметаллических катализаторов Co/Ce/ZSM-5 гранулы прокаленного HZSM-5 вначале пропитывали раствором нитрата церия, сушили при комнатной температуре в течение суток, затем в печи при 120°C в течение 8 ч. После этого выполняли пропитку раствором ацетата кобальта и термообработку как описано выше для получения Co/ZSM-5.

2.1.2. Приготовление систем Cu/Ce/ZSM-5 и Cu/Ce/Beta

Биметаллические медь-церий-содержащие катализаторы готовили методом последовательной пропитки по влагоемкости. Сначала проводили пропитку

¹ Автор благодарит к.х.н. Кротову И.Н. за синтез катализаторов Co/Ce/ZSM-5.

прокаленной H-формы цеолита водным раствором необходимого количества нитрата церия. После этого образцы сушили при комнатной температуре в течение суток, а затем при 120°C в течение 8 часов. Затем осуществляли пропитку по влагоемкости водным раствором ацетата меди, и повторяли процедуру сушки. Образец с обратным порядком введения (10Ce/2.6Cu/Z-30) готовили аналогично, но цеолит пропитывали сначала раствором ацетата меди, а затем раствором нитрата церия. Для приготовления монометаллических катализаторов пропитку проводили только один раз (раствором $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Наконец, все приготовленные образцы прокаливали при 550°C (для ZSM-5) или при 450°C (для Бета) в течение 3 ч в токе воздуха.

Содержание металлов, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ использованного цеолита и порядок введения компонентов отражены в обозначении образца: например, образец 1.7Co/4Ce/Z-55 содержит 1.7 масс.% Co и 4 масс.% Ce, для приготовления применяли ZSM-5 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$ (Z-55); сначала вводили церий, а затем кобальт. Образец 4Ce/1.7Co/Z-55 отличается обратным порядком введения компонентов. Образец 2.6Cu/10Ce/B-38 содержит 2.6 масс.% Cu и 10 масс.% Ce, для приготовления применяли цеолит Бета с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$ (B-38); сначала вводили церий, а затем медь.

2.2. Физико-химические методы исследования

2.2.1. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)¹

Состав катализаторов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС) на спектрометре iCAP 300 Duo (“Thermo Fisher Scientific”, США).

2.2.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)¹

Содержание меди в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре ICE 3000 (“Thermo Fisher Scientific”, США). Измеренные значения совпали с рассчитанными количествами меди, взятыми для приготовления.

¹ Автор благодарит к.х.н. Кротову И.Н. за помощь в определении состава образцов

2.2.3. Измерение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота¹

Удельную поверхность образцов измеряли на приборе Autosorb 1-C/TCD/MS (“Quantachrome”, США) по адсорбции азота при -196°C по методу БЭТ. Перед измерением образцы дегазировали в течение 3 ч при 250°C . Для измерения объема микропор использовали метод t-plot.

2.2.4. Рентгенофазовый анализ (РФА)²

Фазовый состав образцов исследовали методом РФА с помощью дифрактометра STADI-P, (STOE GmbH, Германия). Дифрактограммы записывали в диапазоне 2θ 5 - 80° .

2.2.5. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Исследование поверхности катализаторов методом СЭМ проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6000 NeoScore (“JEOL”, Япония) со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа (ЭДА). Изображения регистрировали в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 10–15 кВ. Режим детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах).

2.2.6. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)³

Микроструктуру образцов методом ПЭМ исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F/UHR (“JEOL”, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы диспергировали в этаноле ультразвуковой обработкой и наносили на медную сетку с углеродным покрытием. ЭДА и элементное картирование проводили с помощью рентгеновского спектрометра JED-2300 (“JEOL”, Япония). Межплоскостные расстояния измеряли путем Фурье-преобразования ПЭМ-изображений высокого разрешения, содержащих видимые области упорядоченных атомов. Данную процедуру осуществляли с использованием программы ImageJ [139].

¹ Автор благодарит к. ф.-м. н. Маслакова К.И. за проведение исследований методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

² Автор благодарит Новоторцева Р.Ю. за проведение исследований методом РФА

³ Автор благодарит к.б.н. Максимову С.В. за получение изображений методом ПЭМ.

2.2.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)¹

Исследования методом РФЭС проводили при помощи спектрометра Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического Al K_α излучения (1486.6 эВ). Спектры регистрировали при энергии пропускания анализатора 40 эВ. Калибровку шкалы проводили с использованием линии C1s (284.8 эВ). Для аппроксимации спектров Co2p и O1s использовали свертку функций Гаусса и Лоренца, в качестве эталона использовали значения энергии связи из литературных данных для кобальтсодержащих и медно-цериевых наночастиц на поверхности ZSM-5 [85, 140-142]. Долю Cu²⁺ вычисляли из отношения площадей главного пика и пика-спутника, как описано в [143]:

$$\% (\text{Cu}^{2+}) = \frac{B(1 + (A_{1s}/B_s))}{A + B} \times 100$$

где A – суммарная площадь главного пика, B – площадь пика-спутника, и A_{1s}/B_s – отношение площадей главный пик / пик-спутник для чистого образца, содержащего 100% Cu²⁺. Значение A_{1s}/B_s было принято за 1.58 как для Cu(OH)₂ в [143]. В качестве эталона спектра Ce⁴⁺ использовали спектр CeO₂, предварительно зарегистрированный в тех же условиях и хорошо соответствующий литературным данным [144, 145]. По этому спектру определили, что относительная площадь линии при энергии связи около 916 эВ, которая характерна только для Ce⁴⁺, составляет 16.0 % от площади всей линии Ce3d, что использовали для определения соотношения Ce³⁺/Ce⁴⁺. Долю Ce⁴⁺ вычисляли по следующей формуле:

$$v(\text{Ce}^{4+}) = \frac{X}{16.0} \cdot 100\%$$

где X - относительная площадь линии при энергии связи 916 эВ (%).

Для того чтобы избежать восстановления меди и церия под воздействием рентгеновского излучения в ходе эксперимента, каждый эксперимент по исследованию состояния металлов в образцах медь-церий-модифицированных цеолитов, начинали с быстрой (около 100 с) записи спектров Cu2p и Ce3d. Для анализа спектров Ce3d образцов с высоким содержанием церия (10 масс.%) проводили деконволюцию; параметры пиков, соответствующих Ce³⁺ (v₀, v', u₀, u') и Ce⁴⁺ (v, v'', v''', u, u'', u''') брали, как описано в [146]. Долю Ce³⁺ вычисляли по формуле:

¹ Автор благодарит к. ф.-м. н. Маслакова К.И. и Дворяка С.В. за проведение исследований методом РФЭС.

$$\%(\text{Ce}^{3+}) = \frac{v_0 + v' + u_0 + u'}{\sum_i (v^i + u^i)} \times 100$$

2.2.8. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)¹

Регистрацию спектров ЭПР проводили на спектрометре Bruker EMX-500 (“Bruker”, Германия). Навески образцов (0.035–0.04 г) без предварительной обработки помещали в кварцевые ампулы диаметром 3 мм. Спектры регистрировали при комнатной температуре. Мощность микроволнового излучения подбирали так, чтобы она не приводила к насыщению сигнала. Содержание парамагнитных ионов Cu^{2+} в образцах определяли с помощью программного обеспечения Xenon для спектрометра ЭПР Bruker EMX путем двойного интегрирования полученных спектров и сравнения со стандартным образцом аланина, содержащим известное число парамагнитных центров. Чтобы охарактеризовать образцы, вычисляли долю парамагнитных ионов Cu^{2+} по отношению к общему содержанию атомов меди, найденному по данным ААС.

2.2.9. Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭС ДО)²

Спектры образцов кобальт-церий-модифицированных цеолитов, представленные в Главе 3, были получены с помощью УФ-вид. спектрометра Ocean-Optics, оснащенного интегрирующей сферой с покрытием из политетрафторэтилена. Спектры регистрировали в диапазоне длин волн 190 – 1000 нм при комнатной температуре с использованием исходного цеолита в качестве стандартного образца.

Электронные спектры диффузного отражения образцов медь-церий-модифицированных цеолитов, представленные в Главе 4, регистрировали на спектрометре UV-3600 Plus (“Shimadzu”, Япония), оснащенный интегрирующей сферой ISR-603. Образцы носителя и катализаторов изучали в естественно гидратированном состоянии. Перед исследованием все образцы растирали в агатовой ступке до однородного состояния. Спектры поглощения в единицах Кубелки–Мунка регистрировали в области длин волн 200–1000 нм при комнатной температуре, используя в качестве стандарта и разбавителя изучаемых образцов BaSO_4 .

¹ Автор благодарит д.х.н. Чумакову Н.А. за помощь в проведении исследований методом спектроскопии ЭПР.

² Автор благодарит к.х.н. Тедееву М.А. за помощь в регистрации электронных спектров ДО.

2.2.10. Термопрограммируемое восстановление водородом (H_2 -ТПВ)¹

Исследования методом термопрограммируемого восстановления водородом проводили при помощи анализатора хемосорбции УСГА-101 (УНИСИТ, Россия). Навески образцов (0.06 г) предварительно нагревали до 300 °С в потоке аргона в течение 0.5 ч, затем охлаждали до 30 °С. Восстановление проводили в потоке газовой смеси, содержащей водород (30 мл/мин, 5 % H_2 , 95 % Ar) при скорости нагрева 10°С/мин от 30 до 850 °С.

2.2.11. ИК-спектроскопия диффузного отражения (ИКС ДО) адсорбированного СО

Исследования методом Фурье ИК-спектроскопии диффузного отражения (ДО) выполняли на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 (“Люмэкс-Сибирь”, Россия), снабженном приставкой ДО, в диапазоне 6000–900 cm^{-1} . ИК-спектры ДО образцов с величиной гранул 0.4–0.8 мм регистрировали в кварцевых кюветах, оснащенных отростком с оптическим окошком из фторида кальция, при комнатной температуре.

Образцы Со-Се-модифицированных цеолитов подвергали предварительной термовакуумной обработке: нагревали при вакуумировании до остаточного давления 1×10^{-3} кПа до 200°С и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин, затем поднимали температуру до 400°С и выдерживали при ней в течение 100 мин. Для Си-Се-модифицированных цеолитов предварительная обработка проводилась следующим образом: образцы прокаливали на воздухе при 400°С в течение 120 мин, затем охлаждали, подсоединяли к вакуумной установке и нагревали до 280°С при вакуумировании до остаточного давления 1×10^{-3} кПа, выдерживали при этой температуре в течение 120 мин.

После охлаждения закрытую кювету отсоединяли от вакуумной установки и регистрировали опорный спектр. Далее образцы снова подсоединяли к вакуумной установке и подавали в кювету определенный объем СО при измеренном давлении (для адсорбции малых количеств СО, 5–25 мкмоль/г), либо отбирали газ при равновесном давлении (0.1–0.67 кПа). Отбор СО проводили с использованием низкотемпературной ловушки из жидкого N_2 для предотвращения возможного попадания примесей воды и

¹ Автор благодарит к.х.н. Каплина И.Ю. за проведение исследований методом H_2 -ТПВ.

CO₂. После регистрации спектра образец вакуумировали и повторяли адсорбцию CO, переходя от меньших количеств CO к бóльшим.

2.3. Исследование каталитической активности в реакциях полного (CO-TOX) и селективного (CO-PROX) окисления CO¹

Реакцию каталитического окисления CO осуществляли в проточном режиме в кварцевом реакторе при температурах 50–250°C и атмосферном давлении циклами нагревания-охлаждения (2–4 цикла). Порцию катализатора 250 мг (гранулы 0.4–0.8 мм) смешивали с 250 мг кварцевого песка и помещали на сетку реактора с внутренним диаметром 6 мм. Карман с термопарой располагался в слое катализатора, температуру измеряли с помощью измерителя “Овен” (Россия). Температуру регулировали с помощью программатора Ursamar-RK42 (Германия). Образцы предварительно прогревали в потоке He при 450°C в течение 60 мин. Температуру изменяли с шагом 20°C и выдерживали при каждом значении в течение 20 мин. Точность поддержания температуры составляла 1°C. Катализаторы тестировали как в CO-TOX (1% CO, 1% O₂, 98 об.% He), так и в CO-PROX (1% CO, 1% O₂, 49% H₂, 49 об.% He). Состав газовой смеси на выходе реактора определяли с помощью хроматографа Кристалл 2000 (“Хроматек”, Россия) с детектором по теплопроводности. Каталитическую активность оценивали по температуре достижения 50% конверсии CO (T_{50} , °C) либо по кажущейся скорости реакции r (моль/(г_{кат}·с)), которую вычисляли по формуле:

$$r = \frac{N_{CO} \cdot X_{CO}}{m_{кат}}$$

где N_{CO} – скорость потока CO на входе реактора (моль/с), X_{CO} – конверсия CO, $m_{кат}$ – масса катализатора в реакторе. В свою очередь, конверсию CO находили по формуле:

$$X_{CO} = \frac{[CO]_{вх} - [CO]_{вых}}{[CO]_{вх}} \cdot 100\%$$

где $[CO]_{вх}$ и $[CO]_{вых}$ – концентрации CO (об.%) на входе и выходе реактора соответственно. Селективность окисления CO в CO₂ рассчитывали по формуле:

$$S_{CO} = \frac{X_{CO}}{2X_{O_2}} \cdot 100\%$$

где X_{CO} – конверсия CO, X_{O_2} – конверсия O₂.

¹ Автор благодарит Удалову О.В. за проведение каталитических испытаний.

Глава 3. Кобальт-церий-модифицированные цеолиты в полном и селективном окислении СО

Результаты, представленные в данной главе, отражены в публикациях [147, 148]¹

3.1. Строение катализаторов по данным физико-химических методов

3.1.1. Состав, структура и текстура катализаторов

Синтез моно- и биметаллических катализаторов на основе цеолита ZSM-5 проведен согласно методике, описанной в Главе 2. Состав полученных образцов приведен в Таблице 3.1.

Таблица 3.1. Состав приготовленных образцов.

Образец	Содержание металлов, ммоль/г		Co/Ce, ат.	Ce/(Co+Ce), ат.	(Co+Ce)/Al, ат.
	Co	Ce			
2Ce/Z-30	0	0.14	-	1	0.14
2Co/Z-30	0.34	0	-	0	0.33
2Co/2Ce/Z-30	0.34	0.14	2.4	0.3	0.5
2Ce/Z-55	0	0.14	-	1	0.25
4Ce/Z-55	0	0.29	-	1	0.5
1.7Co/Z-55	0.29	0	-	0	0.6
1.7Co/2Ce/Z-55	0.29	0.14	2	0.33	0.75
1.7Co/4Ce/Z-55	0.29	0.29	1	0.5	1
4Ce/1.7Co/Z-55	0.29	0.29	1	0.5	1
1Co/4Ce/Z-55	0.16	0.29	0.6	0.63	0.8
2.5Co/1Ce/Z-55	0.42	0.07	6	0.14	0.9
2.5Co/2Ce/Z-55	0.42	0.14	3	0.25	1
2.5Co/4Ce/Z-55	0.42	0.29	1.5	0.4	1.2
4Co/2Ce/Z-55	0.68	0.14	5	0.17	1.4
2Co/1.6Ce/Z-80	0.34	0.11	3	0.25	1.1
2.7Co/2.1Ce/Z-80	0.46	0.15	3	0.25	1.5

Как видно из Таблицы 3.1, приготовленные катализаторы содержат от 0 до 4 масс.% кобальта и церия. В биметаллических катализаторах варьировали атомное

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

Shilina M.I., Udalova O.V., Krotova I.N., **Ivanin I.A.**, Boichenko A.N. Oxidation of carbon monoxide on Co-Ce-modified ZSM-5 zeolites: impact of mixed oxo-species // ChemCatChem. 2020. – Vol. 12 – P. 2556 – 2568 [147]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Иванина И.А. составил 50%.

Иванин И.А., Кротова И.Н., Удалова О.В., Занавескин К.Л., Шилина М.И. Синергизм каталитического действия кобальта и церия в селективном окислении СО на модифицированных цеолитах Co/Ce/ZSM-5 // Кинетика и катализ. 2021. – т. 62, №6. – С. 757 – 772 [148]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Иванина И.А. составил 60%.

отношение Co/Ce; при этом атомное отношение (Co+Ce)/Al в большинстве случаев не превышало 1. Это позволило минимизировать образование частиц оксидов (Co_3O_4 , CeO_2) на поверхности, чтобы выяснить отличия катализаторов на основе цеолитов от «традиционных» оксидных систем.

Элементное картирование поверхности гранул катализатора выполнено методом СЭМ-ЭДА (Рисунок 3.1). Приведенные данные показывают, что в масштабах одной гранулы катализатора распределение кобальта и церия по поверхности равномерное.

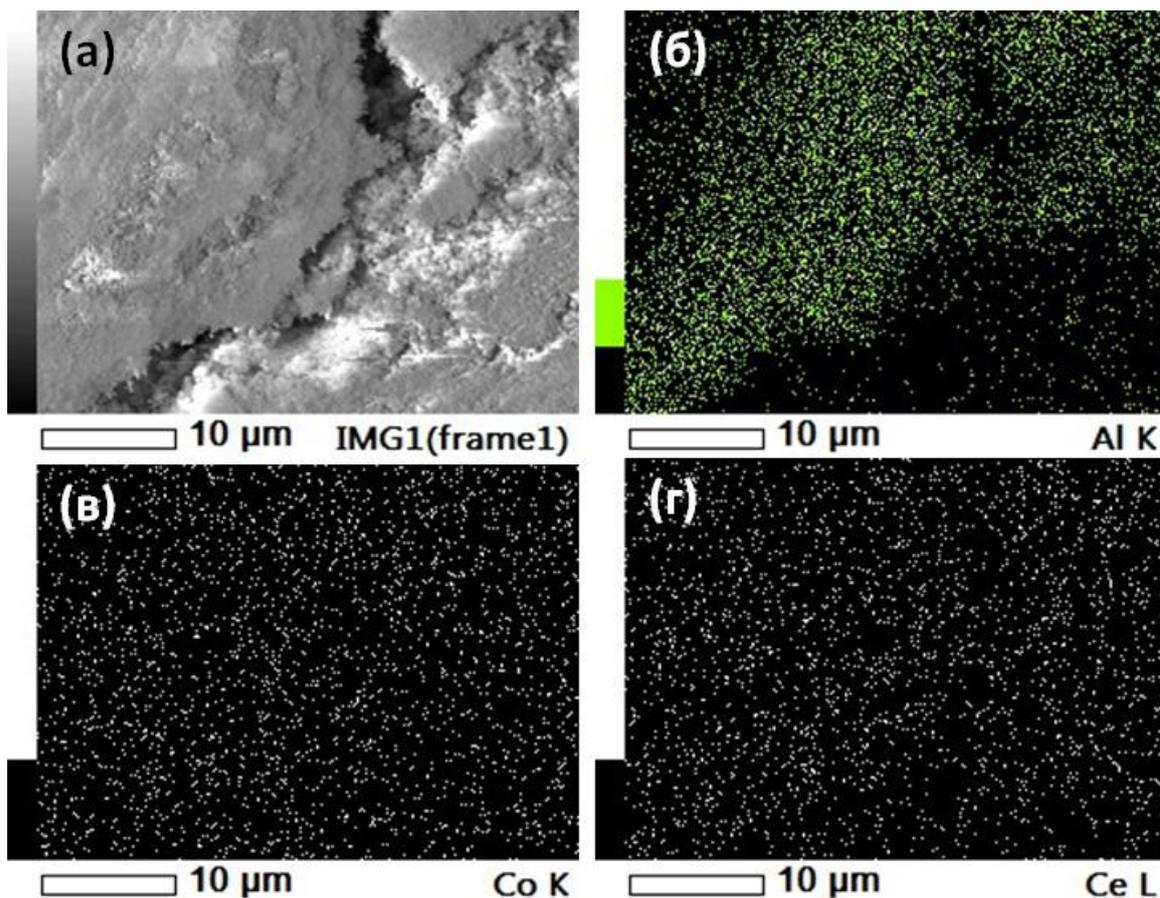


Рисунок 3.1. Микрофотография СЭМ биметаллического катализатора 2.5Co/2Ce/Z-55

(a) и соответствующие карты распределения элементов: б – Al, в – Co, г – Ce

Более детальные данные о структуре поверхности катализатора получены методом ПЭМ (Рисунок 3.2).

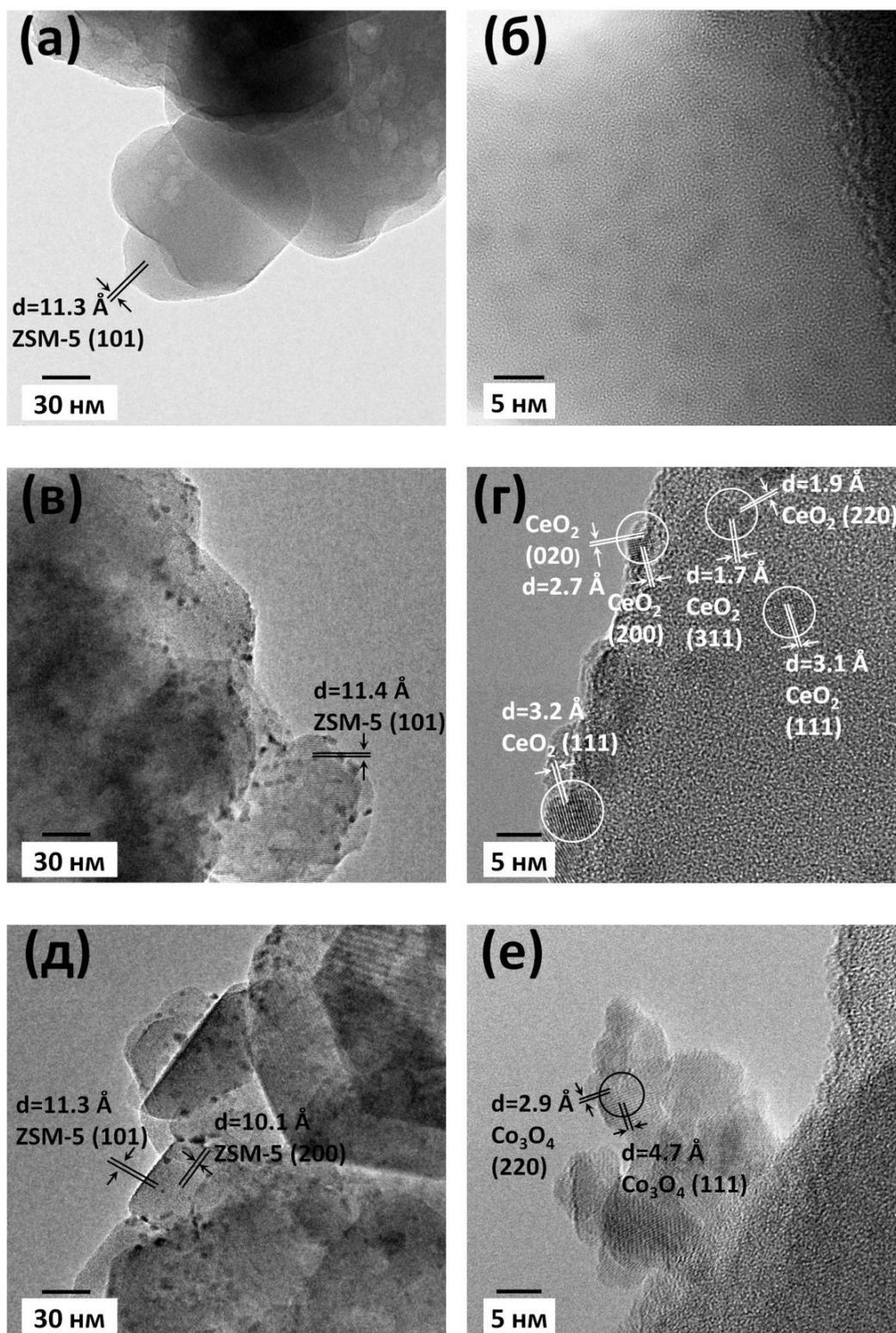


Рисунок 3.2. Микрофотографии ПЭМ образцов монометаллических $1.7\text{Co}/\text{Z-55}$ (а, б), $4\text{Ce}/\text{Z-55}$ (в, г) и биметаллического катализатора $2.5\text{Co}/2\text{Ce}/\text{Z-55}$ (д, е).

На Рисунке 3.2 (а, в, д) видно, что цеолит состоит из кристаллических частиц размером порядка сотен нм. Можно увидеть области упорядоченных атомов,

соответствующие семействам плоскостей (101) и (200) цеолита ZSM-5 с характерными межплоскостными расстояниями 11.3 – 11.4 Å и 10.0 – 10.1 Å, соответственно. Поверхность образца 1.7Co/Z-55 выглядит однородной, в то время как на поверхности 4Ce/Z-55 и 2.5Co/2Ce/Z-55 можно заметить небольшие темные пятна, скорее всего соответствующие оксидным частицам, средний размер которых составляет 5 – 7 нм.

На микрофотографии ПЭМ высокого разрешения образца 1.7Co/Z-55 (Рисунок 3.2, б) заметны равномерно распределенные частицы сферической формы размером около 2 нм, выглядящие как небольшие темные пятна. При этом более крупные частицы оксидной фазы не образуются. В случае церийсодержащих моно- и биметаллических образцов, на изображениях ПЭМ высокого разрешения (Рисунок 3.2, з, е) можно увидеть образование кристаллических частиц оксидов на поверхности цеолита. На поверхности церийсодержащего катализатора (Рисунок 3.2, з) присутствуют области упорядоченных атомов с видимыми межплоскостными расстояниями 3.2 Å, 2.7 Å, 1.9 Å и 1.7 Å, соответствующие семействам плоскостей кубического CeO₂ (111), (200), (220) и (311). На поверхности биметаллического композита (Рисунок 3.2, з) помимо частиц CeO₂, также видны кристаллические частицы оксида кобальта Co₃O₄ с межплоскостными расстояниями 4.7 Å и 2.9 Å, соответствующие семействам плоскостей (111) и (220).

Данные ПЭМ-ЭДА (Рисунок 3.3) позволяют установить распределение элементов уже на уровне индивидуального кристалла цеолита.

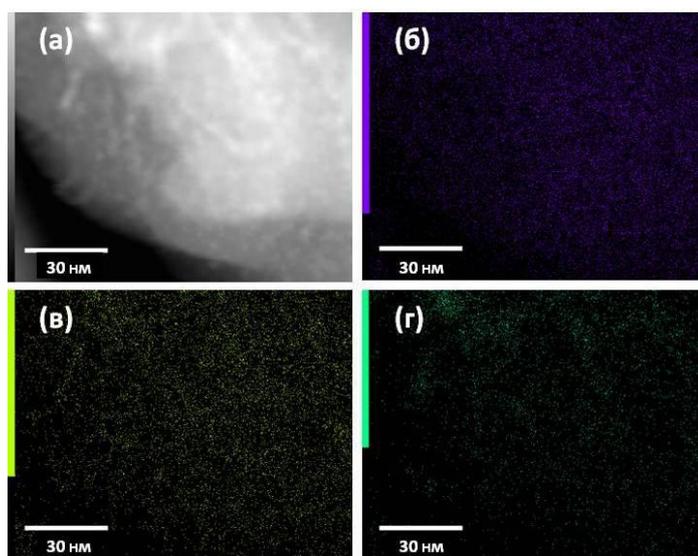


Рисунок 3.3. Микрофотография ПЭМ в режиме темного поля биметаллического катализатора 2.5Co/2Ce/Z-55 (а) и соответствующие карты распределения элементов: б – Al, в – Co, г – Ce.

Как видно, и на этом масштабе кобальт и церий распределены однородно, находясь в одних и тех же местах поверхности. Небольшие локальные неоднородности могут соответствовать агрегатам оксидных частиц, но Co и Ce присутствуют и там, где оксидные частицы не видны. Это благоприятствует возможности контакта металлов.

В Таблице 3.2 представлены данные о текстурных характеристиках катализаторов, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота. Из приведенных данных видно, что введение 2 – 4 масс.% церия практически не приводит к изменению внутренней поверхности и объема микропор. В случае 4Ce/Z-55, можно заметить небольшое уменьшение внешней поверхности по сравнению с исходным цеолитом HZ-55. По-видимому, это связано с тем, что ионообменные позиции в каналах цеолита занимает небольшая часть катионов церия. Остальная часть формирует оксидные частицы CeO₂ на внешней поверхности, что подтверждается данными ПЭМ.

Таблица 3.2. Текстурные характеристики катализаторов и исходных H-форм цеолитов (HZ) по данным низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	Поверхность (БЭТ), м ² /г	Поверхность (внеш.), м ² /г	Поверхность (внут.), м ² /г	Объем микропор, см ³ /г
HZ-30	417	19	398	0.161
2Ce/Z-30	418	23	395	0.160
2Co/Z-30	383	13	371	0.147
2Co/2Ce/Z-30	374	22	352	0.139
HZ-55	409	45	364	0.153
4Ce/Z-55	398	37	361	0.152
1.7Co/Z-55	383	38	345	0.146
2.5Co/4Ce/Z-55	384	40	344	0.144
2.5Co/2Ce/Z-55	371	44	327	0.138

В отличие от церия, введение 1.7 – 2 масс.% кобальта приводит к заметному уменьшению внутренней поверхности и объема микропор, что может объясняться занятием катионами и оксокатионами кобальта обменных позиций внутри каналов. У биметаллических образцов внутренняя поверхность уменьшается сильнее. Например, для биметаллического катализатора 2Co/2Ce/Z-30 эта величина на 46 м²/г ниже, чем у исходного цеолита HZ-30, а у монометаллического 2Co/Z-30 – только на 27 м²/г. Данный факт может объясняться формированием в каналах цеолита совместных кобальт-цериевых структур. В случае биметаллического композита с более высоким содержанием церия (2.5Co/4Ce/Z-55) удельная поверхность (в том числе, внутренняя) изменяется по сравнению с исходным цеолитом не так сильно.

3.1.2. Состояние металлов в катализаторах по данным РФЭС

Электронные состояния кобальта и церия на поверхности катализаторов были исследованы методом РФЭС. На Рисунке 3.4 приведены $Co2p$ и $Ce3d$ РФЭС спектры некоторых образцов.

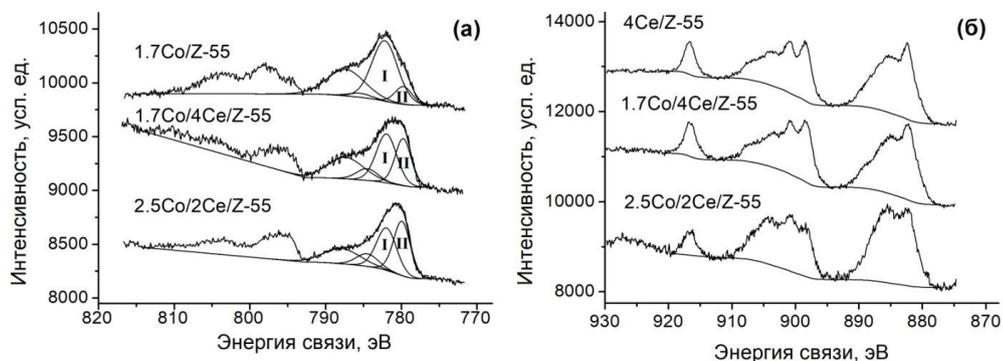


Рисунок 3.4. Спектры РФЭС моно- и биметаллических катализаторов разного состава:
(а) – $Co2p$; (б) – $Ce3d$.

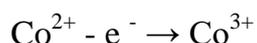
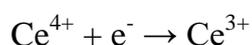
В спектрах $Co2p$ (Рисунок 3.4, а) наблюдаются линии $Co2p_{3/2}$ и $Co2p_{1/2}$ со значениями энергии связи 780 – 782 и 795 – 798 эВ, соответственно. Линии широкие, что указывает на присутствие кобальта в разных степенях окисления, наиболее вероятны из которых Co^{+2} и Co^{+3} . Помимо основных линий, наблюдаются сателлиты, характерные для Co^{+2} . Для определения содержания разных состояний кобальта, была проведена деконволюция пиков $Co2p_{3/2}$ на 4 компоненты согласно [85, 140]. Пик I в спектрах на рис. 3.4, а относится к Co^{2+} (энергия связи 782.1 ± 0.1 эВ), а пик II – к Co^{3+} (779.8 ± 0.1 эВ). Содержание степеней окисления кобальта в образцах приведены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3. Доли атомов Co и Ce в различных степенях окисления по данным РФЭС в моно- и биметаллических образцах.

Образец	Доли атомов в различных степенях окисления, %, %			
	Co^{+2}	Co^{+3}	Ce^{+3}	Ce^{+4}
1.7Co/Z-55	83	17	-	-
4Ce/Z-55	-	-	51	49
1.7Co/4Ce/Z-55	57	43	45	55
2.5Co/2Ce/Z-55	48	52	67	33
2.5Co/2Ce/Z-55 (после реакции)	38	62	71	29

РФЭ спектры Ce3d показаны на Рисунке 3.4, б. Структура наблюдаемых спектров сложная и содержит компоненты, характерные как для Ce⁺³, так и для Ce⁺⁴, и можно заметить, что их соотношение в спектрах различается. Для количественного определения соотношения атомов в различных степенях окисления можно использовать линию с энергией связи 917 эВ, которая характерна только для Ce⁺⁴. Результаты приведены в Таблице 3.3.

Данные Таблицы 3.3 показывают, что присутствие церия приводит к увеличению доли Co⁺³. В то же время, содержание Ce⁺³ оказывается значительно выше в присутствии достаточного количества кобальта (2.5 масс.%). Можно сделать вывод, что в биметаллических катализаторах происходит взаимодействие кобальта и церия, сопровождающееся изменением их электронного состояния:



Как видно из данных ПЭМ (Рисунок 3.2), часть церия находится на поверхности катализаторов в виде CeO₂ (степень окисления +4). По-видимому, достаточные количества кобальта за счет формирования совместных структур в каналах цеолита способны стабилизировать церий в степени окисления +3.

3.1.3. Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭС ДО)

Следующим подтверждением наличия взаимодействия кобальта и церия, сопровождающегося изменением электронного состояния металла, служат данные электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭС ДО). Электронные спектры моно- и биметаллических катализаторов приведены на Рисунке 3.5.

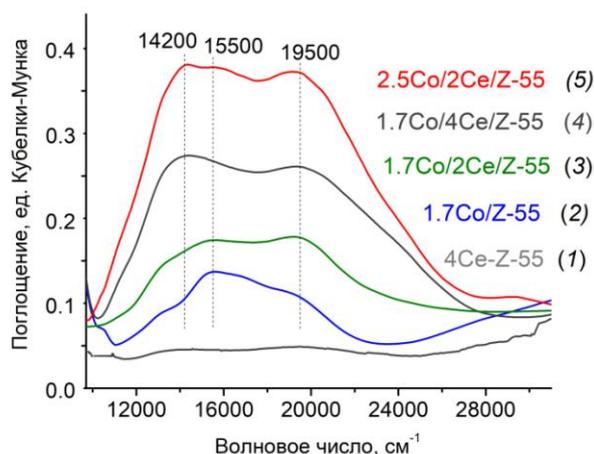


Рисунок 3.5. Электронные спектры ДО моно- и биметаллических катализаторов различного состава.

В то время как монометаллический церийсодержащий образец практически не поглощает в видимой области, во всех спектрах кобальтсодержащих образцов наблюдается широкая полоса поглощения сложной формы в области d-d переходов (13000 – 27000 см^{-1}). Это говорит о присутствии нескольких типов ионов кобальта, включая Co^{2+} в ионообменных позициях (связанные только с атомами кислорода цеолитной решетки), оксокатионы кобальта $[\text{Co}_x\text{O}_y]^{n+}$ и оксидные частицы. Наиболее интенсивные полосы в спектре образца монометаллического кобальтсодержащего катализатора относятся к Co^{2+} в α -позициях (около 15100 см^{-1}), расположенных в прямых каналах ZSM-5 и Co^{2+} в β -позициях (16000, 17150, 18600 и 21200 см^{-1}), расположенных на пересечении прямых и синусоидальных каналов [79–83]. В спектрах биметаллических образцов проявляются новые полосы поглощения в районе 14000 см^{-1} и $>20000 \text{ см}^{-1}$, что должно быть связано с изменением электронного состояния и координационного окружения ионов кобальта. Еще лучше влияние церия можно увидеть, анализируя разностные спектры, полученные попарным вычитанием спектров образцов различного состава (Рисунок 3.6)

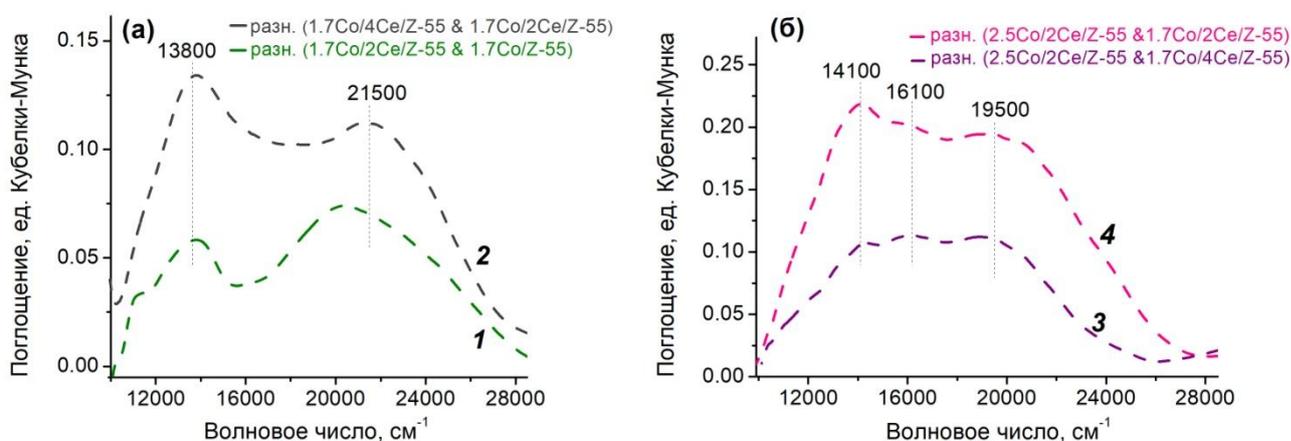


Рисунок 3.6. Разностные электронные спектры ДУ, полученные попарным вычитанием спектров, показанных на Рисунке 3.5: (а): 1 – би- и монометаллического катализатора; 2 – биметаллических катализаторов с разным содержанием церия (4% и 2 масс.%); (б): 3 – с разным соотношением кобальта и церия (2.5Co/2Ce и 1.7Co/4Ce; 4 – с разным содержанием кобальта (2.5% и 1.7 масс.%).

Разностные спектры 1 и 2 на Рисунке 3.6, а отражают изменения, происходящие при увеличении содержания церия последовательно с 0 до 2% (1) и с 2 до 4% (2). Видно появление новых полос поглощения (13800, 20900 – 21500 см^{-1}), которые можно отнести

к переходам ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} (v^{\circ}_1)$ и ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} (v^{\circ}_2)$ низкоспиновых ионов Co^{3+} в октаэдрическом окружении [149, 150]. Интенсивность новых полос растет с увеличением содержания церия и отношения $Ce/(Co+Ce)$. По видимому, предварительное введение церия в цеолит ограничивает проникновение катионов кобальта в каналы и приводит к формированию частиц Co_3O_4 на поверхности.

Спектр 3 на Рисунке 3.6, б представляет собой разность спектров поглощения образцов 2.5Co/2Ce/Z-55 и 1.7Co/4Ce/Z-55, у которых суммарное атомное содержание металлов ($M = Co+Ce$) одинаково, но различается только их соотношение (см. Таблицу 3.1). В этом случае с уменьшением доли церия $Ce/(Co+Ce)$ в большей степени наблюдается прирост полос поглощения Co^{2+} в тетраэдрическом окружении ($15000 - 19500 \text{ см}^{-1}$), в то время как прирост полос Co^{3+} в октаэдрическом окружении ($13800, 20000 \text{ см}^{-1}$) наблюдается в меньшей степени. Спектр 4 на Рисунке 3.6, б показывает влияние содержания кобальта при фиксированном содержании церия (образцы 2.5Co/2Ce/Z-55 и 1.7Co/2Ce/Z-55). В этом случае мы видим относительно однородное увеличение содержания всех катионных форм кобальта (как тетраэдрических Co^{2+} , так и октаэдрических Co^{3+}).

Итак, по данным ЭСДО, с увеличением доли церия, наблюдается прирост полос поглощения, которые могут соответствовать Co_3O_4 , как при фиксированном содержании кобальта, так и при фиксированном суммарном содержании металлов, но разном содержании кобальта. Очевидно, чем меньше церия вводится на первом этапе синтеза катализатора, тем больше кобальта может проникнуть в позиции в каналах цеолита и сформировать там катионы или оксокатионы, включая совместные структуры. По данным РФЭС, содержание Co^{3+} выше в 2.5Co/2Ce/Z-55 по сравнению с 1.7Co/4Ce/Z-55, в то время как доля Co_3O_4 по данным ЭСДО в первом случае ниже. Это говорит в пользу того, что большая часть Co^{3+} находится в образце 2.5Co/2Ce/Z-55 в виде оксокатионов, а не в виде оксидов.

3.1.4. ИК-спектроскопия ДО адсорбированного СО

Ещё одним способом, широко используемым для исследования электронного состояния металла, является ИК-спектроскопия адсорбированного СО. На Рисунке 3.7 показаны ИК-спектры диффузного отражения исходного цеолита HZ-55, а также монометаллических образцов, содержащих 2 и 4 масс.% церия, в области валентных колебаний СО после адсорбции СО при комнатной температуре. В спектре исходного

цеолита присутствуют полосы, соответствующие колебаниям СО, адсорбированного на льюисовских кислотных центрах цеолита (2225 , 2187 см^{-1}). В спектрах церийсодержащих образцов отношение интенсивностей данных полос меняется, что может быть связано как с изменением состояния алюминия, так и с появлением полос, относящихся к СО, адсорбированному на ионах церия. Согласно литературным данным, СО, адсорбированный на ионах церия в цеолите (морденит), проявляется в ИК-спектре в виде полосы поглощения 2188 см^{-1} [151]. Для модифицированного церием мезопористого оксида кремния характерна полоса в том же районе (2189 см^{-1}) [152]. Аналогичный сигнал в районе 2184 – 2189 см^{-1} наблюдали на цеолитах, модифицированных катионами лантана [153, 154]. Также проявляющаяся в спектрах церийсодержащих образцов (Рисунок 3.7) новая полоса в районе 2197 см^{-1} может соответствовать катионам или оксокатионам церия в цеолите, а 2173 см^{-1} – оксиду CeO_2 . Все полосы поглощения в данных спектрах достаточно слабые, и при давлениях СО 1.2 кПа не превосходят 0.3 ед. Кубелки-Мунка. Следует отметить, что комплексы СО с катионами церия имеют низкую стабильность и легко разлагаются [155].

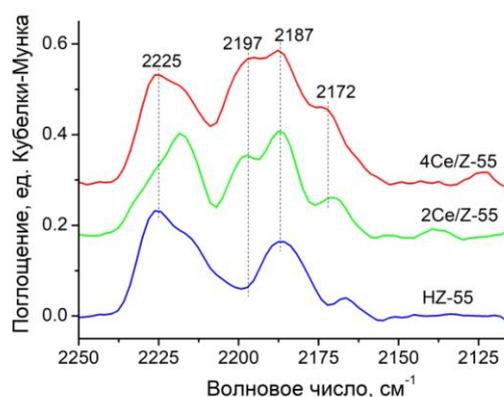


Рисунок 3.7. ИК-спектры ДО исходного цеолита HZ-55 и монометаллических церийсодержащих образцов после адсорбции СО при комнатной температуре и равновесном давлении 1.2 кПа.

На Рисунке 3.8 показаны ИК-спектры ДО адсорбированного СО на моно- и биметаллических кобальтсодержащих катализаторах 2Co/Z-30 и 2Co/2Ce/Z-30. После адсорбции малых порций СО (до 25 $\mu\text{моль СО/г}$) в обоих спектрах наблюдается только одна интенсивная полоса 2208 – 2206 см^{-1} , которая относится к комплексам СО с катионами Co^{2+} в ионообменных позициях цеолита [138]. С повышением давления происходит не только рост интенсивности, но и уширение полосы поглощения, что

говорит об участии более слабых адсорбционных центров. Таким образом, спектры кобальтсодержащих образцов при давлениях 0.67 кПа могут представлять собой суперпозицию полос поглощения, относящихся к CO, адсорбированному на различных центрах (Таблица 3.4.)

Таблица 3.4. Полосы поглощения в ИК-спектрах CO, адсорбированного на кобальтсодержащем цеолите ZSM-5, по литературным данным.

Полоса	Частота $\nu(\text{CO})$, см^{-1}	Адсорбционный центр	Ссылки
1	2216–2218	Оксокатионы $[\text{Co}^{(\text{III})}_x\text{O}_y]^{n+}$	[138]
2	2205–2206	Катионы Co^{2+}	[140, 156-159]
3	2188–2194	Оксокатионы $[\text{Co}^{(\text{II})}_x\text{O}_y]^{n+}$	[140, 156, 159–161]
4	2175–2180	Оксид CoO Смешанные оксокатионы $[\text{Co}_x\text{CeO}_y]^{n+}$	[156, 160-162] настоящая работа

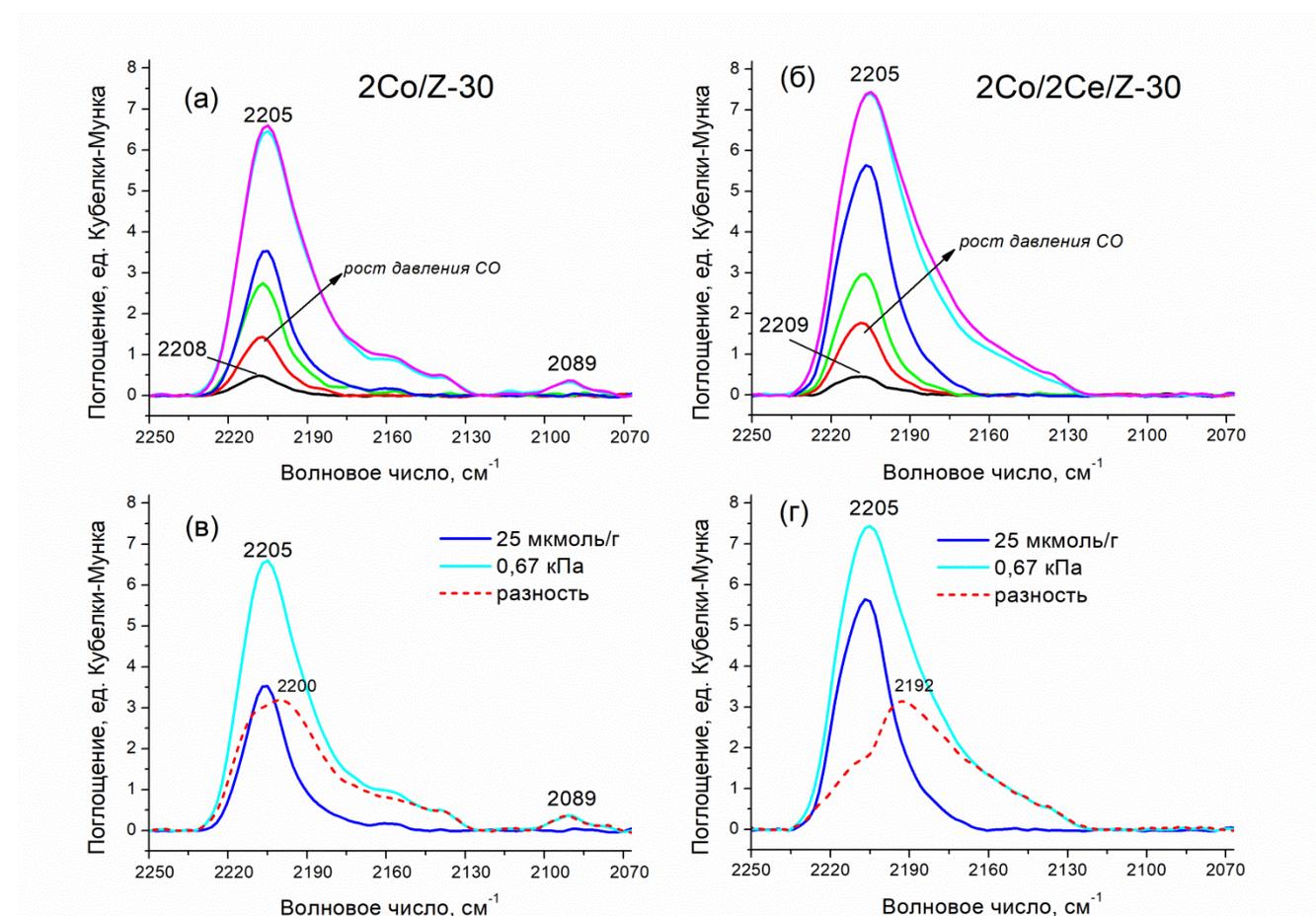


Рисунок 3.8. ИК-спектры ДО монометаллического (а, в) и биметаллического (б, г) образцов на основе Z-30; а и б – после адсорбции разных количеств CO (5, 10, 15 и 25 мкмоль/г) и равновесных давлениях CO 0.2 и 0.67 кПа; в и г – после адсорбции CO при равновесном давлении 0.67 кПа и 25 мкмоль/г CO, и их разностные спектры.

Полосы поглощения исходного цеолита и катионов церия по сравнению с сигналами, относящимися к различным формам кобальта, слишком малы по интенсивности и в присутствии Со в спектрах не проявляются.

Несмотря на то, что спектры моно- и биметаллического образца на Рисунке 3.8 на первый взгляд похожи, детальный анализ свидетельствует об отличии электронного состояния кобальта в присутствии церия. Это можно увидеть, сопоставляя разностные спектры (Рисунок 3.8 *в, з*), полученные путем вычитания спектров, зарегистрированных при малом количестве адсорбированного СО (25 мкмоль СО/г), из спектров, полученных при более высоком давлении (0.67 кПа).

Из Рисунка 3.8, *в* видно, что увеличение давления СО приводит к приросту интенсивности полосы поглощения в области 2200 см^{-1} в спектре монометаллического катализатора. Это обусловлено вкладом более слабых адсорбционных центров, представляющих собой оксокатионы кобальта $[\text{Co-O-Co}]^{2+}$, которым соответствуют более низкие частоты ν_{CO} колебаний ($2188\text{--}2195\text{ см}^{-1}$) [140, 156, 159–161].

В случае биметаллического образца (Рисунок 3.8, *з*) максимум прироста полосы поглощения еще сильнее сдвинут в область низких частот (2192 см^{-1}). По всей видимости, присутствие церия влияет на состав формирующихся адсорбционных центров. Чтобы проанализировать это влияние, спектры моно- и биметаллического образцов, зарегистрированных при давлении 0.67 кПа, разделили на 4 Гауссовых компоненты, соответствующие разным типам адсорбционных центров (Таблица 3.4). Результат такого деления представлен на Рисунке 3.9. Соответствующие интегральные интенсивности компонент спектров приведены в Таблице 3.5. Можно заметить, что введение церия, во-первых, способствует увеличению содержания оксокатионов Со(III) (компонента **(1)**, $2216\text{--}2218\text{ см}^{-1}$), а во-вторых, увеличивается вклад низкочастотной компоненты спектра (компонента **(4)**, $2175\text{--}2180\text{ см}^{-1}$), которую, как было сказано, обычно относят к СО на поверхности оксида СоО. Однако образование больших количеств оксида в системе 2Со/2Се/Z-30 представляется маловероятным, поскольку здесь суммарное отношение $(\text{Co}+\text{Ce})/\text{Al} = 0.5 < 1$.

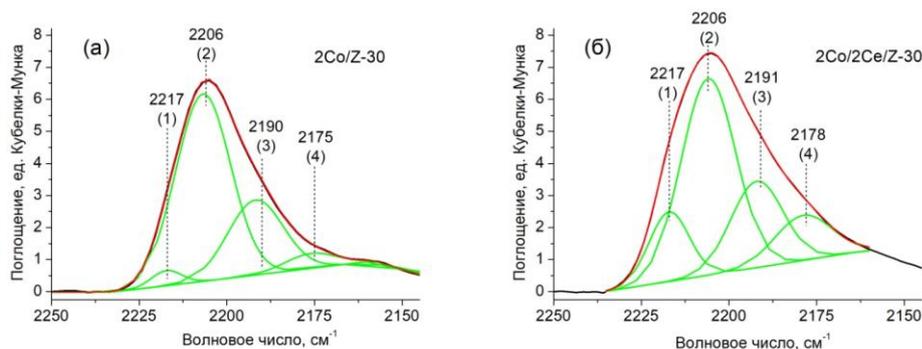


Рисунок 3.9. ИК-спектры ДО образцов моно- и биметаллического кобальтсодержащих катализаторов на основе Z-30 после адсорбции СО при 0.67 кПа. Приведено разложение спектров на Гауссовы компоненты.

Аналогично можно провести разложение спектров образцов, приготовленных на основе HZ-55, на те же самые компоненты (Рисунок 3.10). Результаты разложения также представлены в Таблице 3.5.

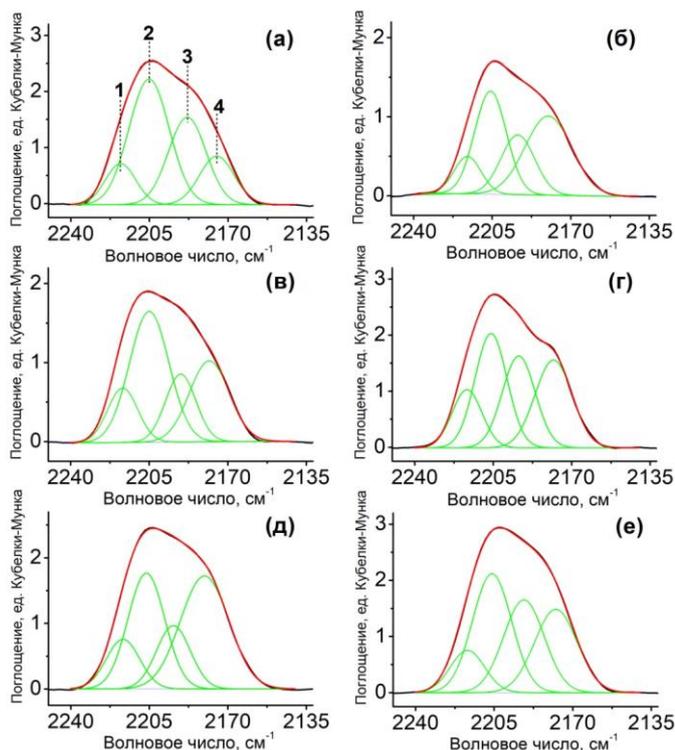


Рисунок 3.10. ИК-спектры ДО образцов: (а) - 1.7Co/Z-55, (б) - 1Co/4Ce/Z-55, (в) - 1.7Co/2Ce/Z-55, (г) - 1.7Co/4Ce/Z-55, (д) - 2.5Co/2Ce/Z-55, (е) - 2.5Co/4Ce/Z-55 после адсорбции СО при 0.67 кПа. Приведено разложение спектров на Гауссовы компоненты.

Таблица 3.5. Результаты разложения на гауссовы компоненты ИК-спектров моно- и биметаллических образцов после адсорбции CO при 0.67 кПа в области валентных колебаний адсорбированного CO.

Образец	Площади компонентов спектров, ед. К.-М. · см ⁻¹			
	2216-2218 см ⁻¹ (1)	2205-2206 см ⁻¹ (2)	2188-2194 см ⁻¹ (3)	2175-2180 см ⁻¹ (4)
2Co/Z-30	8.4	107.4	45.3	8.6
2Co/2Ce/Z-30	31.0	119.4	50.3	28.6
1.7Co/Z-55	12.4	50.5	32.8	16.8
1Co/4Ce/Z-55	6.4	23.0	19.0	22.3
1.7Co/2Ce/Z-55	11.6	36.6	14.6	22.8
1.7Co/4Ce/Z-55	17.3	36.5	30.1	32.4
2.5Co/2Ce/Z-55	14.1	36.4	18.3	46.6
2.5Co/4Ce/Z-55	14.4	46.2	37.5	35.2

Введение церия заметно влияет на форму спектра и вклады компонент. Во-первых, в спектрах биметаллических образцов 1.7Co/2Ce/Z-55 и 1.7Co/4Ce/Z-55 вклад компоненты (2), соответствующей катионам Co²⁺ в ионообменных позициях, меньше по сравнению с монометаллическим 1.7Co/Z-55 (Таблица 3.5). Это объясняется тем, что часть таких позиций занята катионами церия. В случае катализаторов 2Co/Z-30 и 2Co/2Ce/Z-30, приготовленных на основе цеолита с более низким SiO₂/Al₂O₃ и, соответственно, большим количеством ионообменных позиций, такое различие не наблюдается, поскольку конкуренция за ионообменные позиции отсутствует.

Во-вторых, в биметаллических образцах существенно выше вклад низкочастотной компоненты (4). Это хорошо заметно при сравнении спектров 1.7Co/Z-55 и 1Co/4Ce/Z-55 (Рисунок 3.10 а, б). Следует отметить, что суммарное содержание металлов в 1Co/4Ce/Z-55 лишь незначительно выше, чем в 1.7Co/Z-55 (в обоих случаях отношение (Co+Ce)/Al < 1), а содержание кобальта даже ниже. Поэтому нет оснований предполагать, что образец 1Co/4Ce/Z-55 содержит большие количества CoO. Это значит, что рост низкочастотной компоненты спектра связан не с увеличением содержания оксида на поверхности цеолита, а с появлением каких-то других форм кобальта, которые отсутствовали в 1.7Co/Z-55. Предположим, что это могут быть атомы кобальта в составе смешанных кобальт-цериевых оксокатионов.

Чтобы проверить это предположение, сравним спектры образцов 1.7Co/4Ce/Z-55 и 2.5Co/4Ce/Z-55 (Рисунок 3.10, *з, е*). Мы видим, что увеличение содержания кобальта с 1.7 до 2.5%, даже при условии $(\text{Co}+\text{Ce})/\text{Al} > 1$, не приводит к увеличению компоненты (4), хотя количество оксида на поверхности, очевидно, должно было возрасти. В то же время, количество оксокатионов, которое может сформироваться в каналах цеолита, ограничено содержанием алюминия. Для композитов, содержащих 4% Ce, отношение $\text{Ce}/\text{Al} = 0.5$, и все позиции для формирования заряженных структур заняты уже при содержании кобальта 1.7% ($(\text{Co}+\text{Ce})/\text{Al} = 1$), поэтому дальнейшее повышение содержания кобальта до 2.5% не приводит к формированию большего количества смешанных оксокатионов.

С другой стороны, при содержании церия 2%, атомное отношение Ce/Al составляет 0.25, и в цеолите еще остаются свободные позиции для формирования дополнительных количеств оксокатионов. Введение большего количества кобальта (образец 2.5Co/2Ce/Z-55) приводит к заметному увеличению вклада низкочастотной полосы.

Поскольку, как уже было сказано, формирование заряженных структур в каналах цеолита ограничено содержанием алюминия, цеолит с более низким отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ должен способствовать стабилизации большего количества катионов и оксокатионов и, соответственно, при том же массовом содержании металла на поверхности будет формироваться меньше оксида. По данным Таблицы 3.5. интегральная интенсивность компоненты (4) в спектре 2Co/2Ce/Z-30 выше, чем у 1.7Co/2Ce/Z-55, что говорит в пользу того, что соответствующие адсорбционные центры представлены заряженными структурами. Также можно заметить, что в спектре 2Co/2Ce/Z-30 выше интенсивность компоненты (3), соответствующей оксокатионам кобальта $[\text{Co}-\text{O}-\text{Co}]^{2+}$, и намного выше интенсивность компоненты (2), соответствующей изолированным Co^{2+} . То же самое про компоненты (2) и (3) можно сказать, сравнивая результаты разложения спектров монометаллических образцов 2Co/Z-30 и 1.7Co/Z-55. То есть цеолит с более низким отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ способствует формированию большего количества изолированных катионов в ионообменных позициях и оксокатионов, включая смешанные в случае биметаллических образцов.

Более детальную информацию о природе существующих в образцах катализаторов адсорбционных центров может эксперимент по ИК-спектроскопии *in situ* при восстановлению образцов под действием CO. На Рисунке 3.11 показаны спектры

кобальтсодержащих образцов после восстановительной обработки, проведенной в атмосфере CO в течение 30 мин при давлении 0.67 кПа и температуре 280 °С.

При нагревании в атмосфере CO может происходить восстановление разных форм металла. В том числе, восстановление катионных оксокомплексов кобальта в цеолите приводит к образованию Co^+ [138, 159, 163, 164]:



Катионы кобальта в низкой степени окисления в присутствии CO образуют карбонильные комплексы, которые проявляются в низкочастотной области ИК-спектра адсорбированного CO после восстановления образца (Рисунок 3.11, а).

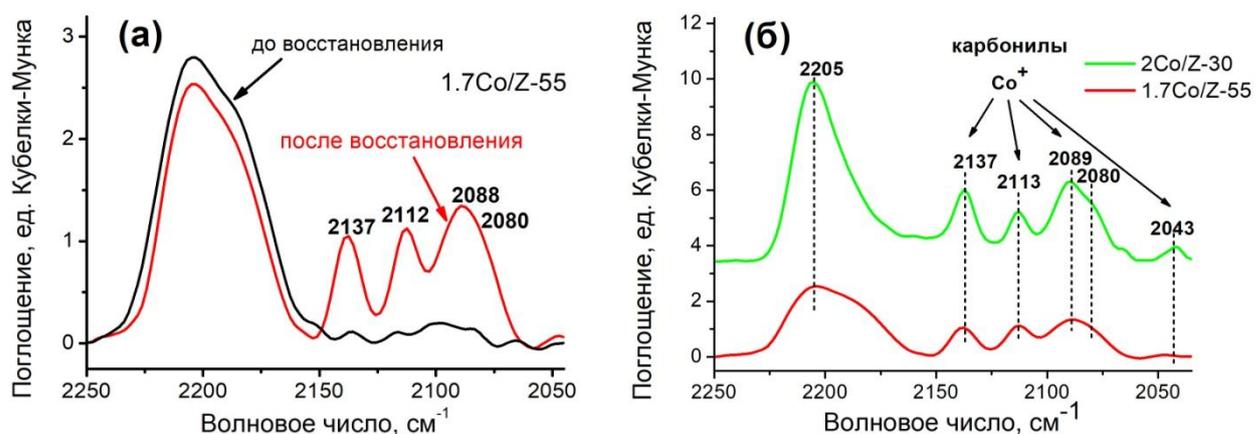


Рисунок 3.11. ИК-спектры ДО адсорбированного CO на монометаллических Co-содержащих образцах при давлении 0.67 кПа и комнатной температуре: (а) на одном образце до и после восстановления; (б) на образцах с разным содержанием алюминия (Z-30 и Z-55) после восстановления.

Так, две полосы 2112–2113 и 2042 cm^{-1} соответствуют колебаниям бикарбонила $\text{Co}(\text{CO})_2^+$, а три полосы 2137, 2088–2089 и 2080 cm^{-1} - колебаниям трикарбонила $\text{Co}(\text{CO})_3^+$. Их присутствие в спектрах после восстановления (Рисунок 3.11, б) доказывает, что изначально в этих образцах присутствовали оксокатионы кобальта. В спектре образца 2Co/Z-30 на основе цеолита с более низким значением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ интенсивность полос карбониллов Co^+ выше, что подтверждает более высокое исходное содержание оксокатионов в этом образце по сравнению с 1.7Co/Z-55. Действительно, чем больше атомов алюминия в каркасе цеолита, тем больше возможностей для формирования заряженных центров (в том числе, оксокатионов).

На Рисунке 3.12 показаны спектры восстановленных образцов с разным содержанием церия: 1.7Co/Z-55, 1.7Co/2Ce/Z-55 и 1.7Co/4Ce/Z-55. Можно заметить, что

с увеличением содержания Се интенсивность полос, соответствующих карбонилам Co^+ , уменьшается. То есть, церий каким-то образом препятствует образованию Co^+ при восстановлении.

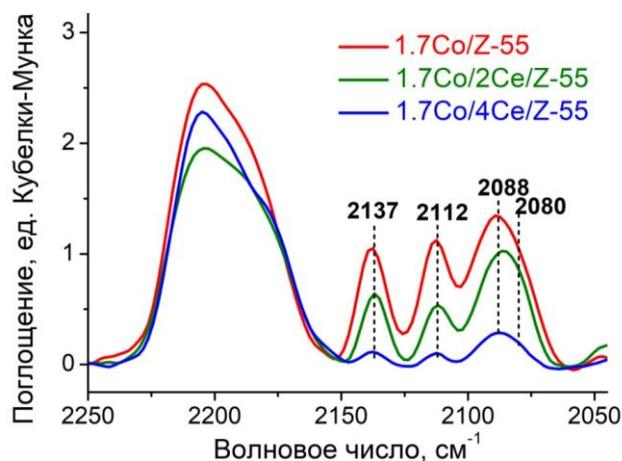


Рисунок 3.12. ИК-спектры ДО адсорбированного СО на кобальтсодержащих катализаторах с различным содержанием Се после восстановления.

На Рисунке 3.13 показана зависимость относительной интенсивности полосы 2112 см^{-1} в спектре восстановленного образца от доли церия $\text{Ce}/(\text{Co}+\text{Ce})$.

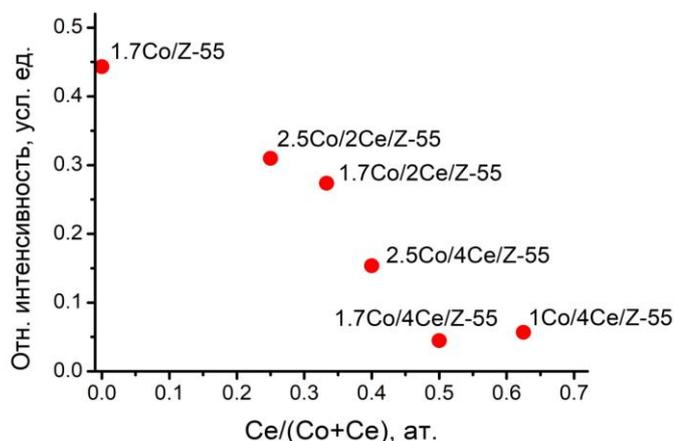


Рисунок 3.13. Зависимость относительной интенсивности полосы 2112 см^{-1} после восстановительной термообработки катализаторов (280 °C , 0.5 ч) при давлении СО 0.67 кПа от доли церия.

Видно, что с ростом доли церия снижается количество Co^+ , образующихся при восстановлении. Как было сказано выше, Co^+ образуется из $[\text{Co}-\text{O}-\text{Co}]^{2+}$. Значит, в присутствии церия кобальт оказывается в составе каких-то других структур, не дающих Co^+ при восстановлении. Это могут быть церийсодержащие оксокатионы $[\text{Co}_x\text{CeO}_y]^{n+}$, содержащие мостиковые структуры $\text{Co}-\text{O}-\text{Ce}$. Чем выше доля церия, тем меньше

кобальта присутствует в виде Co-O-Co , и тем больше находится в контакте с церием. При $\text{Ce}/(\text{Co}+\text{Ce}) > 0.5$ оксокатионов $[\text{Co}_x\text{O}_y]^{n+}$, не связанных с церием, остается очень мало, что видно по отсутствию Co^+ после восстановления.

3.2. Каталитическое окисление CO на кобальт-церий-модифицированных цеолитах

3.2.1. Полное окисление CO в отсутствие водорода (CO-TOX)

Все полученные кобальтсодержащие катализаторы проявляют активность в окислении CO при температурах выше 100°C , однако их каталитические характеристики различаются в зависимости от состава и способа приготовления. На Рисунке 3.14 показаны зависимости конверсии CO на образцах на основе HZ-55 от температуры. Значения температуры 50% конверсии CO (T_{50}), а также кажущиеся скорости реакции окисления CO в расчете на 1 г катализатора и на 1 г кобальта приведены в Таблице 3.6.

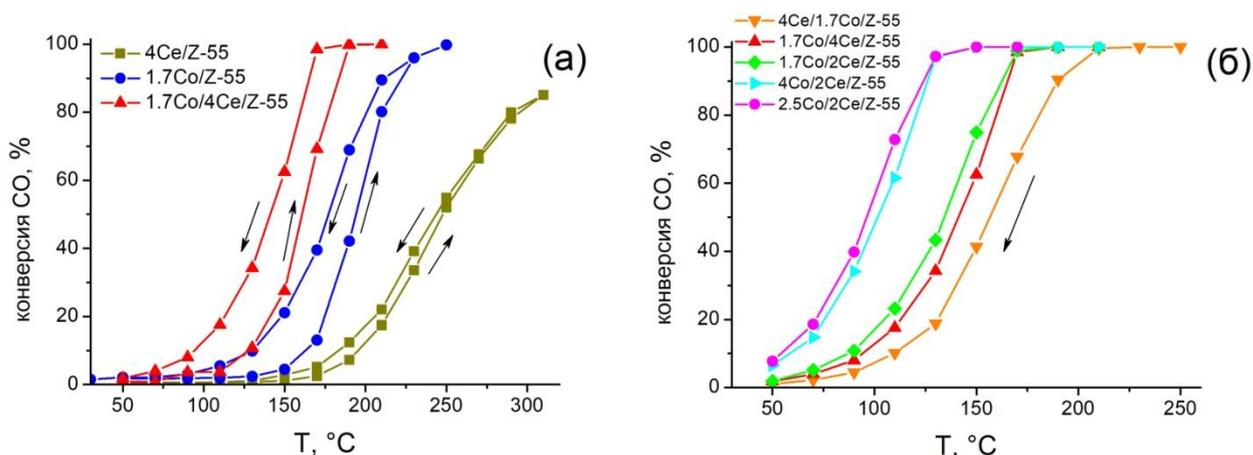


Рисунок 3.14. Конверсии CO в зависимости от температуры: (а) – в циклах нагревания и охлаждения на моно- и биметаллических катализаторах; (б) – в цикле охлаждения на биметаллических катализаторах различного состава.

Во-первых, из приведенных данных видно, что наблюдается синергизм каталитического действия двух металлов. На $4\text{Ce}/\text{Z-55}$ 100% конверсия не достигается даже при 100°C , а T_{50} составляет 240°C , а для $1.7\text{Co}/\text{Z-55}$ с таким же мольным содержанием металла ($(\text{Co}+\text{Ce})/\text{Al} = 0.5$) значение T_{50} равно 170°C . Биметаллическая система намного более активна, и для $1.7\text{Co}/4\text{Ce}/\text{Z-55}$ T_{50} составляет уже 142°C .

Таблица 3.6. Кажущиеся скорости окисления CO 1% CO, 1% O₂, 98% He при 130°C (в расчете на г катализатора (r_{130}) и на г кобальта ($r_{130(\text{Co})}$) и температуры 50%-конверсии CO (T_{50})

Катализатор	Co/Ce	T_{50} , °C	$r_{130} \cdot 10^7$, МОЛЬ/(Г _{кат} ·с)	$r_{130(\text{Co})} \cdot 10^6$, МОЛЬ/(Г _{Co} ·с)
2Ce/Z-30	-	>250	0.12	-
2Co/Z-30	-	142	1.07	5.3
2Co/2Ce/Z-30	2.4	78	2.97	14.8
2Ce/Z-55	-	>250	0.07	-
4Ce/Z-55	-	240	0.03	-
1.7Co/Z-55	-	176	0.24	1.4
1Co/4Ce/Z-55	0.6	155	0.9	9.0
4Ce/1.7Co/Z-55	1	160	0.7	4.1
1.7Co/4Ce/Z-55	1	142	1.3	7.6
2.5Co/4Ce/Z-55	1.5	130	1.9	
1.7Co/2Ce/Z-55	2	135	1.6	9.4
2.5Co/2Ce/Z-55	3	98	3.6	14.4
4Co/2Ce/Z-55	4.8	100	3.6	9.0
2.5Co/1Ce/Z-55	6	125	1.7	6.8
2Co/1.6Ce/Z-80	3	157	0.8	3.9
2.7Co/2.1Ce/Z-80	3	116	2.5	9.3

Порядок введения компонентов биметаллической системы и их соотношение оказывают сильное влияние на каталитическую активность. Например, катализатор, в который церий вводили после кобальта (4Ce/1.7Co/Z-55) менее активен, чем образец аналогичного состава, приготовленный при условии предварительного введения церия. На Рисунке 3.14, б, и из данных Таблицы 3.6 можно увидеть, что значение T_{50} в ряду катализаторов на основе NZ-55 снижается при увеличении отношения Co/Ce от 1 до 3, а далее снижение не наблюдается.

Среди образцов на основе NZ-55 самым активным оказывается 2.5Co/2Ce/Z-55 (Co/Ce = 3, или Ce/(Co+Ce) = 0.25), для которого $T_{50} = 98^\circ\text{C}$. Это значительно ниже, чем значение $T_{50} = 189^\circ\text{C}$, полученное авторами работы [133] для медьсодержащего аналога Cu-Ce/ZSM-55, близкого по содержанию металла (2% Cu, 2% Ce). Значение T_{50} для 2.5Co/2Ce/Z-55 также ниже, чем для некоторых оксидных систем Co₃O₄-CeO₂ (135°C для 15% Co₃O₄/CeO₂ по данным [4]).

Из данных Таблицы 3.6 видно, что катализатор 2.5Co/2Ce/Z-55 по скорости реакции превосходит все другие с тем же содержанием кобальта; увеличение содержания кобальта до 4% также не приводит к увеличению скорости реакции.

Соотношение компонентов сильно влияет на каталитическую активность. На Рисунке 3.15 показана зависимость T_{50} от отношения Ce/(Co+Ce).

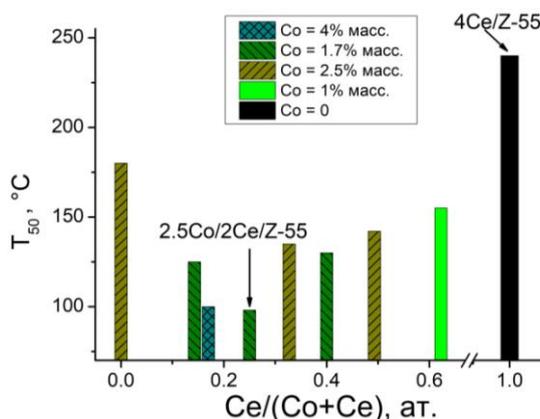


Рисунок 3.15. Зависимость температур 50% конверсии CO в ТОХ от соотношения введенных металлов

Значение T_{50} резко снижается при увеличении отношения Ce/(Co+Ce) в образце с 0 до 0.25. Дальнейшее увеличение доли церия ведет к постепенному снижению активности. Такая закономерность наблюдается как минимум в двух сериях образцов с содержаниями кобальта 1.7 масс.% и 2.5 масс.%. Таким образом, на зависимости T_{50} от состава образца наблюдается минимум, соответствующий наиболее активному катализатору с Ce/(Co+Ce) = 0.5. Таким образом, оптимальное соотношение Co/Ce близко к 3.

Помимо соотношения металлов, важным фактором оказывается содержание алюминия в цеолите. Как для моно-, так и в для биметаллических катализаторов близкого состава можно заметить (Таблица 3.6), что каталитическая активность в окислении CO существенно растет с уменьшением отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.2.2. Селективное окисление CO в присутствии водорода (CO-PROX)

На Рисунке 3.16 приведены зависимости конверсии CO в реакции селективного окисления в присутствии H_2 на моно- и биметаллических катализаторах Co/Ce/Z-55 различного состава. При определенной температуре конверсия CO проходит через максимум. Снижение конверсии при дальнейшем повышении температуры обусловлено протеканием побочной реакции окисления водорода. У катализаторов с более высокой

активностью максимум сдвигается в сторону более низких температур, а максимально достижимая конверсия оказывается выше. Катализаторы охарактеризовали по температуре достижения 50% конверсии CO (T_{50}), а также по кажущейся скорости реакции окисления CO, измеренной при температуре 130 °C. В Таблице 3.7. приведены значения T_{50} и скорости реакции, отнесенные к массовому содержанию кобальта в катализаторах, что удобно для сравнения активности образцов с разным содержанием введенных металлов.

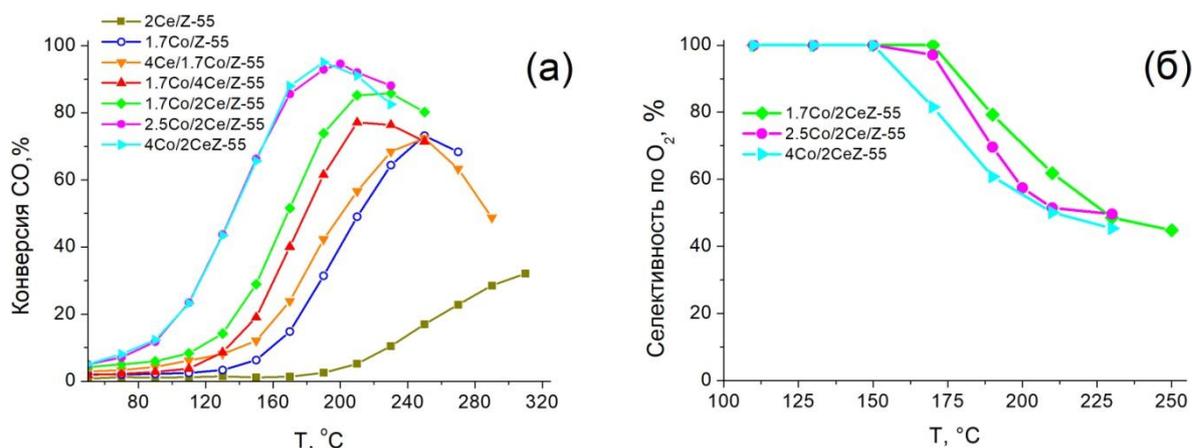


Рисунок 3.16. Конверсии CO (а) и селективности по O₂ (б) на различных моно- и биметаллических катализаторах Co/Ce/Z-55 в зависимости от температуры.

Таблица 3.7. Кажущиеся скорости окисления CO в присутствии водорода (1% CO, 1% O₂, 49% H₂, 49%He) при 130°C (в расчете на г катализатора (r_{130}) и на г кобальта ($r_{130(\text{Co})}$) и температуры 50%-конверсии CO (T_{50})

Катализатор	Co/Ce	Макс. конверсия CO (T , °C)	T_{50} , °C	$r_{130} \cdot 10^8$, МОЛЬ/(Г _{кат} ·с)	$r_{130(\text{Co})} \cdot 10^6$, МОЛЬ/(Г _{Co} ·с)
2Co/Z-30	-	77% (230°C)	194	3.0	1.5
2Co/2Ce/Z-30	2.4	93% (210°C)	148	11.2	5.6
2Ce/Z-55	-	32% (310°C)	-	0.4	-
1.7Co/Z-55	-	73% (250°C)	211	1.0	0.6
4Ce/1.7Co/Z-55	1	72% (250°C)	200	2.4	1.4
1.7Co/4Ce/Z-55	1	76% (230°C)	178	2.6	1.5
1.7Co/2Ce/Z-55	2	86% (230°C)	168	4.2	2.5
2.5Co/2Ce/Z-55	3	95% (200°C)	136	13.0	5.2
4Co/2Ce/Z-55	4.8	95% (190°C)	136	12.9	3.2
2Co/1.6Ce/Z-80	3	82% (210°C)	161	7.6	3.8
2.7Co/2.1Ce/Z-80	3	95% (190°C)	141	10.8	4.0

Из приведенных данных видно, что, как и в отсутствие водорода, в CO-PROX наблюдается синергизм действия двух металлов. При одинаковом содержании церия (2

масс.%) увеличение доли кобальта с 1.7 до 2.5% приводит к росту максимальной конверсии и снижению температуры ее достижения, однако дальнейшее повышение количества Co до 4% не оказывает подобного эффекта. Кажущаяся скорость окисления CO, отнесенная на 1 г Co, среди образцов Co/Ce/Z-55 максимальна в случае 2.5Co/2Ce/Z-55, а дальнейшее повышение количества кобальта приводит к ее снижению. В целом, ряд активности катализаторов оказывается почти таким же, как и в отсутствие водорода (Раздел 3.2.1).

Как и в случае CO-TOX, зависимость активности катализаторов от соотношения металлов носит экстремальный характер, что видно на Рисунке 3.17. Здесь приведены значения T_{50} для серии образцов Co/Ce/Z-55. Самые низкие значения T_{50} наблюдаются вблизи $Ce/(Co+Ce) = 0.25$, т.е. $Co/Ce = 3$.

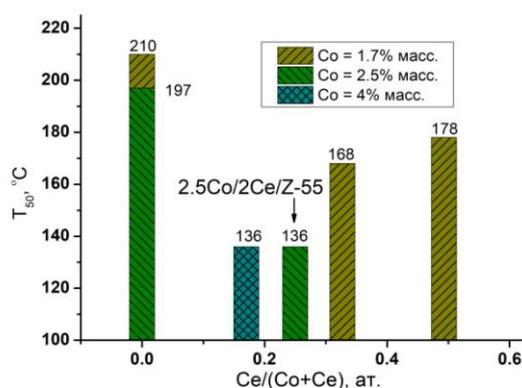


Рисунок 3.17. Зависимость температуры 50% конверсии CO в PROX от состава образца

Селективность окисления CO в CO₂ в зависимости от температуры на наиболее активных катализаторах ряда Co/Ce/Z-55 показана на Рисунке 3.16, б. Ниже 150°C наблюдается 100% селективность образования CO₂, однако при повышении температуры она начинает падать. В случае образца с более высоким содержанием церия наблюдается более сильное снижение селективности. Таким образом, в ряду Co/Ce/Z-55 катализатор 2.5Co/2Ce/Z-55 оказывается наилучшим с точки зрения баланса активности и селективности. Представляет интерес выяснить влияние содержания Al в каркасе цеолита на каталитические характеристики систем схожего состава.

Как и в случае полного окисления CO, при селективном окислении CO активность моно- и биметаллических Co-содержащих катализаторов увеличивается со снижением SiO₂/Al₂O₃, что можно увидеть по данным, приведенным в Таблице 3.7. Значения

скоростей $r_{130(\text{Co})}$ увеличиваются в рядах $1.7\text{Co}/\text{Z}-55 < 2\text{Co}/\text{Z}-30$, а также $2\text{Co}/1.6\text{Ce}/\text{Z}-80 < 2\text{Co}/2\text{Ce}/\text{Z}-30$, и $2.7\text{Co}/2.1\text{Ce}/\text{Z}-80 < 2.5\text{Co}/2\text{Ce}/\text{Z}-55 < 2\text{Co}/2\text{Ce}/\text{Z}-30$.

На Рисунке 3.18 показаны температурные зависимости конверсии CO и селективности образования CO₂ на катализаторах 2Co/1.6Ce/Z-80 и 2Co/2Ce/Z-30, приготовленных на основе цеолитов с различным значением SiO₂/Al₂O₃. Во всем диапазоне температур катализатор на основе цеолита с меньшим отношением SiO₂/Al₂O₃ более активен, однако реакция протекает с более низкой селективностью. То есть, активные центры, отвечающие за целевую реакцию, оказываются активны и в побочной реакции.

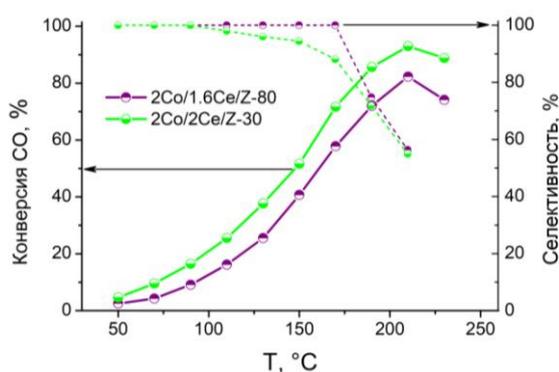


Рисунок 3.18. Конверсии CO (сплошные линии) и селективности по O₂ (пунктирные линии) на катализаторах 2Co/1.6Ce/Z-80 и 2Co/2Ce/Z-30 в зависимости от температуры.

3.3. Активные центры в кобальт-церий-модифицированных цеолитах

Как в CO-TOX, так и в CO-PROX наблюдается эффект синергизма кобальта и церия. Зависимость активности от доли церия носит экстремальный характер, и оптимальным оказывается соотношение Co/Ce = 3. По-видимому, такое соотношение необходимо для формирования наибольшего количества активных центров. По данным ПЭМ-ЭДА (Рисунок 3.3), оба металла равномерно распределены и могут находиться в тесном контакте в каналах цеолита, при этом лишь небольшая часть металла присутствует на поверхности в виде оксидных частиц. В случае наиболее активного катализатора с оптимальным соотношением Co/Ce наблюдается самое низкое значение удельной площади внутренней поверхности и объема микропор, что связано с формированием совместных кобальт-цериевых структур в каналах цеолита. По данным РФЭС (Таблица 3.3), именно в катализаторе с оптимальным соотношением Co/Ce доли кобальта и церия в степени окисления +3 наибольшие. Особенностью полученных катализаторов является их «разработка», или активация, в ходе реакции: в цикле

охлаждения проявляется более высокая активность, чем в цикле нагревания (Рисунок 3.14, *a*). При повторении цикла нагревания-охлаждения, катализаторы работают стабильно не менее чем в 4 последовательных циклах. Одновременно с увеличением активности после цикла каталитической реакции, доли Co^{+3} и Ce^{+3} в катализаторе увеличиваются, что видно из данных Таблицы 3.3. Кроме того, как видно из данных электронной спектроскопии ДО, образование каталитически активного Co^{3+} не связано с появлением Co_3O_4 , который можно обнаружить по полосам поглощения 13800 и 21500 см^{-1} [149, 150] в электронных спектрах. Так, по данным, представленным на Рисунке 3.6, *a*, образец 1.7Co/4Ce/Z-55 должен содержать больше оксида кобальта, однако он обладает меньшей каталитической активностью (Таблица 3.6).

Зависимость активности от порядка введения металлов можно объяснить следующим образом. Если кобальт вводится первым (как в образце 4Ce/1.7Co/Z-55), он занимает позиции в каналах цеолита и препятствует формированию церийсодержащих активных центров. В этом случае, больше церия остается на поверхности в виде оксидных частиц, что не способствует высокой каталитической активности.

В пользу того, что ключевые активные центры не связаны со взаимодействием оксидных частиц на поверхности, говорит тот факт, что в ряде случаев увеличение содержания металла (как кобальта, так и церия) в катализаторе приводит к снижению активности. Можно сравнить 2.5Co/2Ce/Z-55 ($T_{50} = 98^\circ\text{C}$) и 2.5Co/4Ce/Z-55 ($T_{50} = 130^\circ\text{C}$). Увеличение содержания кобальта при фиксированном содержании церия также не способствует росту активности: 4Co/2Ce/Z-55 ($T_{50} = 100^\circ\text{C}$) не активнее, чем 2.5Co/2Ce/Z-55.

Из всего вышесказанного следует вывод, что ключевые активные центры окисления СО формируются при взаимодействии металлов в каналах цеолита, в результате чего образуются совместные структуры, в которых кобальт и церий стабилизируются в электронных состояниях, благоприятных для протекания реакции каталитического окисления. Существование таких структур, являющихся предположительно смешанными кобальт-цериевыми оксокатионами, показано с помощью метода ИК-спектроскопии адсорбированного СО (см. Раздел 3.1.4). Относительная интенсивность полосы поглощения 2175–2180 см^{-1} (компонента (4) в спектрах на Рисунке 3.10) оказалась выше в спектрах тех катализаторов, в которых образование таких смешанных оксокатионов выглядит более вероятным.

Отношение интегральной интенсивности компоненты (4) к суммарной интегральной интенсивности полосы поглощения адсорбированного СО можно использовать как оценку для доли атомов кобальта, находящихся в виде смешанных оксокатионов и СоО. Умножая это отношение на содержание кобальта в образце катализатора (ммоль/Г_{кат}), получим оценку содержания в образце данных форм кобальта. Оказывается, что скорость реакции каталитического окисления коррелирует с полученной таким образом величиной (Рисунок 3.19). Учитывая, что СоО малоактивен в условиях эксперимента [138], можно заключить, что именно смешанные оксокатионы являются ключевыми активными центрами.

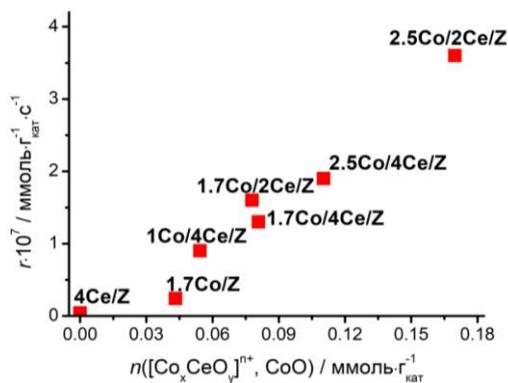


Рисунок 3.19. Корреляция скорости реакции окисления СО при 130°C на катализаторах различного состава, и количеством кобальта в составе смешанных оксокатионов, оцененным по данным Таблицы 3.5.

Можно предложить разные структуры таких центров. Для кобальта [138, 161] и других металлов [107, 108] в степени окисления +3, известны биядерные комплексы с мостиковыми атомами кислорода. Представляется возможным, что Се³⁺ замещает в них Со³⁺, и формируются смешанные оксокатионы, содержащие мостиковые структуры Со–О–Се. Наличие таких мостиковых структур подтверждается экспериментами по ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО *in situ* при восстановлении катализаторов. В этих условиях оксокатионы кобальта $[\text{Co}_x\text{O}_y]^{n+}$ восстанавливаются до Со⁺. Однако, чем больше в образце доля церия, тем меньше образуется Со⁺ при восстановлении (Рисунок 3.13). Можно предположить, что активными центрами являются $[\text{Co}-(\mu\text{-O})_2\text{-Ce}]^{2+}$. Однако, из данных Рисунка 3.13 следует, что в наиболее активном катализаторе 2.5Со/2Се/З-55 после восстановления еще присутствует некоторое количество Со⁺, т.е. данный образец должен одновременно содержать структуры Со–О–Со и Со–О–Се. Возможно, они вместе входят в состав более сложной структуры. Можно предположить,

что активные центры представлены катионными комплексами $[\text{Co}_2\text{CeO}_3]^{2+}$, или даже $[\text{Co}_3\text{CeO}_4]^{2+}$, содержащими Co^{+2} , Co^{+3} и Ce^{+3} . Для более надежного установления структуры активного центра требуются дополнительные исследования.

Ещё одним подтверждением оксокатионной природы активных центров является зависимость активности как моно-, так и биметаллических катализаторов от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ используемого цеолита. На основе анализа ИК-спектров адсорбированного СО показано, что 2Co/Z-30 содержит больше оксокатионов по сравнению с 1.7Co/Z-55, а 2Co/2Ce/Z-30 – по сравнению с 1.7Co/2Ce/Z-55, т.е. цеолит с более низким $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ способствует стабилизации большего количества катионных оксокомплексов. В таком случае, использование цеолита с более низким значением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ должно приводить к повышению каталитической активности. Действительно, температура 50% конверсии СО на образце 2Co/2Ce/Z-30 (78°C) ниже, чем на 2.5Co/2Ce/Z-55 (98°C). И, наоборот, использование более низкокремнистого цеолита должно приводить к более высоким значениям T_{50} . Так, для 2.7Co/2.1Ce/Z-80 T_{50} на 18°C выше, чем для 2.5Co/2Ce/Z-55 (Таблица 3.6).

Интересно сравнить поведение катализаторов в СО-PROX (Таблица 3.7) и в СО-TOX (Таблица 3.6). Практически для всех исследованных образцов наличие водорода в газовой смеси приводит к повышению T_{50} . В то же время, степень влияния водорода на активность катализаторов с близкими содержаниями металлов оказывается различной в зависимости от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Например, более активный катализатор 2Co/Z-30 сильнее теряет активность в водороде по сравнению с 1.7Co/Z-55. Значение T_{50} на катализаторе 2Co/Z-30 в присутствии водорода увеличивается на 52°C , а на 1.7Co/Z-55 – только на 35°C . То же самое верно и для биметаллических катализаторов: так, разность значений T_{50} в полном и селективном окислении СО на 2Co/2Ce/Z-30 составляет 70°C , а на 2Co/1.6Ce/Z-80 – лишь 4°C .

Таким образом, ключевые активные центры, представленные оксокатионами (в т.ч. смешанными кобальт-цериевыми) обладают высокой активностью не только в целевой реакции окисления СО, но и в побочной реакции окисления водорода. Вода, которая при этом образуется, даже в небольших количествах может приводить к отравлению катализатора и снижению его активности. Из-за этого катализаторы, которые проявляют более высокую активность в полном окислении СО за счет большего количества активных центров, в присутствии водорода сильнее дезактивируются. Другой причиной

снижения активности в присутствии водорода может служить конкурентная адсорбция H_2 , который находится в избытке и блокирует активные центры для адсорбции CO . Выводы о природе активных центров Co - Ce -модифицированного ZSM-5 схематически показаны на Рисунке 3.20.

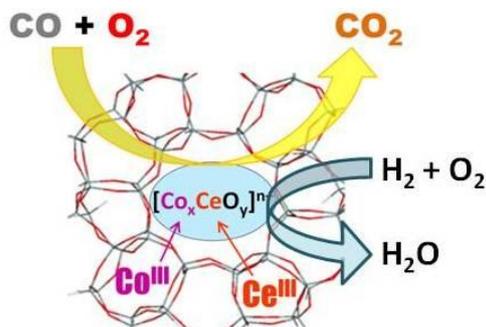


Рисунок 3.20. Активные центры кобальт-церий-модифицированного ZSM-5.

Ещё одной причиной снижения активности может быть диссоциативная адсорбция водорода, связанная с сильной активацией связи $H-H$ на катионах Co^{2+} , стабилизированными в ионообменных позициях цеолита [165, 166]. В наибольшей степени это должно быть характерно для катализаторов на основе цеолита с меньшим отношением SiO_2/Al_2O_3 , где по данным ИК-спектроскопии ДО адсорбированного CO таких катионов больше всего.

Таким образом, системы $Co/Ce/ZSM-5$ представляются перспективными с точки зрения разработки новых катализаторов окисления CO благодаря содержащимся в них новым активным центрам, представленным смешанными кобальт-цериевыми оксокатионами. Наибольшее количество таких центров образуется при оптимальном соотношении $Co/Ce = 3$. Использование цеолита с более низким SiO_2/Al_2O_3 также способствует формированию большего количества оксокатионных структур, что приводит к более высокой активности. Однако, такие центры активно не только в целевой реакции, но и в побочной реакции окисления водорода. По этой причине, для использования в CO -PROX лучшим оказывается цеолит с промежуточным значением SiO_2/Al_2O_3 , что способствует достижению оптимального баланса между высокой активностью и селективностью.

Глава 4. Медь-церий-модифицированные цеолиты в полном и селективном окислении СО

Результаты, представленные в данной главе, отражены в публикациях [167, 168]¹

4.1. Каталитическое окисление СО на медь-церий-модифицированных цеолитах

Состав приготовленных медь-церий-модифицированных цеолитов приведен в Таблице 4.1.

Таблица 4.1. Состав приготовленных образцов.

Образец	Содержание металлов, масс.%		(Cu+Ce)/Al, ат.	Cu/Ce, ат.	Группа
	Cu	Ce			
2.6Cu/Z-30	2.6	0	0.4	-	монометаллические
2.6Cu/Z-55	2.6	0	0.7	-	
2.6Cu/1Ce/Z-55	2.6	1	0.8	5.7	Cu/Ce ≥ 1
2.6Cu/2Ce/Z-55	2.6	2	0.9	2.9	
2.6Cu/3Ce/Z-30	2.6	3	0.6	1.9	
2.6Cu/3Ce/B-38	2.6	3	0.7	1.9	
2.6Cu/3Ce/Z-55	2.6	3	1.1	1.9	
2.6Cu/3Ce/Z-80	2.6	3	1.5	1.9	
2.6Cu/4Ce/Z-55	2.6	4	1.2	1.4	
2.6Cu/6Ce/Z-55	2.6	6	1.4	1.0	
4.3Cu/4Ce/Z-55	4.3	4	1.6	2.4	
10Ce/2.6Cu/Z-30	2.6	10	1.1	0.6	
2.6Cu/10Ce/Z-30	2.6	10	1.1	0.6	
2.6Cu/10Ce/B-38	2.6	10	1.3	0.6	
2.6Cu/10Ce/Z-55	2.6	10	1.9	0.6	
2.6Cu/10Ce/Z-80	2.6	10	2.8	0.6	

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

Иванин И.А., Кручинин Т.В., Удалова О.В., Тедеева М.А., Шилина М.И. Синергизм каталитического действия меди и церия в окислении СО на модифицированных цеолитах Cu/Ce/ZSM-5 // Кинетика и катализ. 2023. т. 64. №5. С. 631 – 647 [167]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Иванина И.А. составил 80%.

Ivanin I.A., Udalova O.V., Kaplin I.Yu., Shilina M.I. New insights on the Cu–Ce interaction in Cu/Ce catalysts based on ZSM-5 and Beta for the preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // Applied Surface Science. 2024. V. 655. P. 159577 [168]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Иванина И.А. составил 75%.

Образцы катализаторов синтезировали на основе цеолитов ZSM-5 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80, 55$ и 30 и Бета с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$. Для сравнения с кобальтсодержащими катализаторами, описанными в Главе 3, содержание меди было фиксировано на уровне 2.6 масс.%, что близко к мольному содержанию кобальта в образце оптимального состава $2.5\text{Co}/2\text{Ce}/\text{Z}-55$. Содержание церия варьировали от 0 до 10 масс.%. Также был приготовлен один катализатор $4.3\text{Cu}/4\text{Ce}/\text{Z}-55$ с повышенным содержанием меди.

Отметим, что все приготовленные биметаллические образцы можно по значению атомного отношения Cu/Ce разделить на две группы: с $\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$ и с $\text{Cu}/\text{Ce} < 1$. Как будет показано ниже, в данных группах наблюдаются разные зависимости каталитической активности от состава.

4.1.1. Полное окисление CO в отсутствие водорода (CO-TOX)

$\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$. Зависимости конверсии CO от температуры в CO-TOX на катализаторах с $\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$ на Рисунке 4.1. Кажущиеся скорости реакции окисления CO при 130°C , рассчитанные на 1 г катализатора и на 1 г меди, а также температуры достижения 50% конверсии CO приведены в Таблице 4.2.

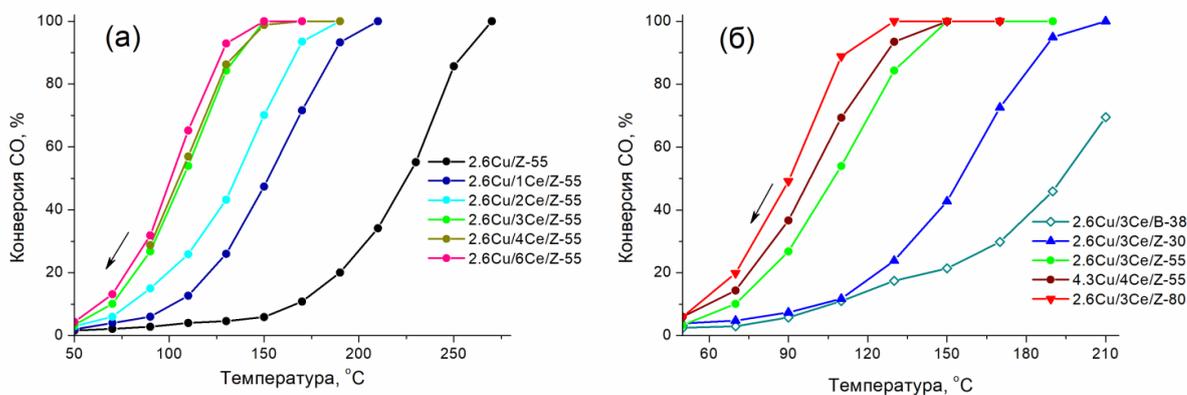


Рисунок 4.1. Конверсии CO в CO-TOX в зависимости от температуры: *а*) на катализаторах на основе ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$) с различным содержанием церия ($0 - 6$ масс.%); *б*) на катализаторах $2.6\text{Cu}/3\text{Ce}$ на основе Бета ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$) и ZSM-5 с разным $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также катализаторе с увеличенным содержанием меди.

Как видно из приведенных данных, монометаллические катализаторы $2.6\text{Cu}/\text{Z}-30$ и $2.6\text{Cu}/\text{Z}-55$ обладают низкой активностью в окислении CO: температуры достижения конверсии 50% на них превышают 200°C . Сам по себе церий (4 масс.%), нанесенный на ZSM-5, также не позволяет создать активный катализатор: T_{50} на монометаллическом

4Ce/Z-55 составляет 240°C. Однако добавки всего 1% церия оказывается достаточно, чтобы существенно увеличить активность медьсодержащего композита: T_{50} на биметаллическом 2.6Cu/1Ce/Z-55 составляет 152°C, т.е. более чем на 70°C ниже по сравнению с монометаллическим 2.6Cu/Z-55 (Рисунок 4.1, а; Таблица 4.2). Из Таблицы 4.2 также видно, что скорость окисления СО на биметаллическом катализаторе 2.6Cu/4Ce/Z-55 (2.6×10^{-7} моль/(г_{кат}·с)) более чем на порядок выше, чем на монометаллических образцах 2.6Cu/Z-55 и 4Ce/Z-55 с тем же содержанием металла (0.1×10^{-7} моль/(г_{кат}·с) и 0.05×10^{-7} моль/(г_{кат}·с), соответственно). Данный факт свидетельствует о наличии ярко выраженного синергического эффекта меди и церия.

Таблица 4.2. Кажущиеся скорости окисления СО в смеси 1% СО, 1% О₂, 98% Не при 130°C (в расчете на г катализатора (r_{130}) и на г меди ($r_{130(\text{Cu})}$) и температуры 50%-конверсии СО (T_{50}) в СО-ТОХ

Катализатор	T_{50} , °C	$r_{130} \times 10^7$, моль/(г _{кат} ·с)	$r_{130(\text{Cu})} \times 10^6$, моль/(г _{Cu} ·с)
4Ce/Z-55	240	< 0.05	-
2.6Cu/Z-30	237	0.4	1.5
2.6Cu/Z-55	226	0.1	0.5
2.6Cu/1Ce/Z-55	152	0.8	3.0
2.6Cu/2Ce/Z-55	136	1.3	4.9
2.6Cu/3Ce/Z-30	155	0.7	2.7
2.6Cu/3Ce/B-38	195	0.5	2.0
2.6Cu/3Ce/Z-55	108	2.5	9.7
2.6Cu/3Ce/Z-80	90	3.0	11.4
2.6Cu/4Ce/Z-55	105	2.6	9.9
2.6Cu/6Ce/Z-55	102	2.8	10.6
4.3Cu/4Ce/Z-55	98	2.8	6.5

Подобный эффект синергизма, описанный в Главе 3 настоящей работы для кобальт-цериевых систем Со/Сe/ZSM-5, может объясняться формированием в каналах цеолита смешанных оксокатионов кобальта и церия. Возникает вопрос, может ли аналогичная причина обуславливать синергический эффект и в медь-цериевых системах?

Для проверки этого предположения, сравним каталитические активности обеих систем в зависимости от соотношения металлов в катализаторах и от содержания алюминия в каркасе цеолита. На Рисунке 4.2, а показаны температуры 50% конверсии СО (T_{50}) на катализаторах 2.6Cu/xCe/Z-55 и 2.5Со/xCe/Z-55, содержащих различное

количество церия при фиксированном содержании меди или кобальта (2.6 масс.% и 2.5 масс.%, соответственно). Таким образом, единственным различием между приведенными на Рисунке 4.2, а рядами является природа активного компонента (медь или кобальт). На Рисунке 4.2, б показаны значения T_{50} на катализаторах 2.6Cu/3Ce/Z и 2Co/2Ce/Z в зависимости от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в каркасе цеолита.

Из Рисунка 4.2, а видно, что увеличение содержания церия в системах 2.6Cu/xCe/Z-55 от 0 до 6 масс.% приводит к монотонному снижению T_{50} , и, соответственно, росту каталитической активности. При этом наиболее заметное снижение T_{50} (с 226 до 108°C) происходит при повышении содержания Ce с 0 до 3 масс.%; дальнейшее двукратное увеличение количества Ce снижает T_{50} лишь немного (на 6°C). Таким образом, с ростом количества церия в 2.6Cu/xCe/Z-55 соответствующие значения T_{50} стремятся к предельному значению около 100°C.

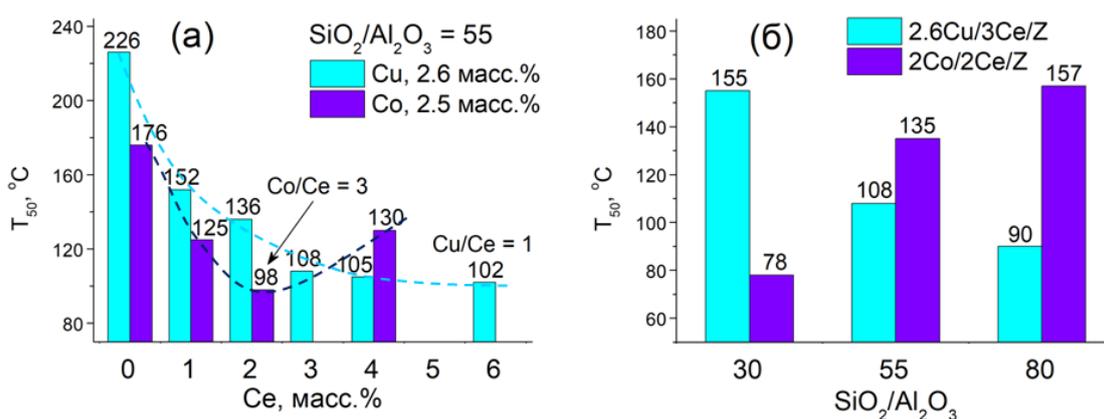


Рисунок 4.2. Сравнение температур 50% конверсии CO (T_{50}) на медьсодержащих и кобальтсодержащих катализаторах с близкими содержаниями металлов: а) в зависимости от содержания церия; б) в зависимости от $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ используемого цеолита

В то же время для аналогов на основе кобальта 2.5Co/xCe/Z-55 характерна другая зависимость активности от состава катализатора. Как можно увидеть на Рисунке 4.2, а, она проходит через экстремум, соответствующий композиту 2.5Co/2Ce/Z-55 с оптимальным атомным отношением Co/Ce = 3 (что подробно обсуждалось в Главе 3). Увеличение содержания церия с 2 до 4% приводит к росту T_{50} , т.е. снижению каталитической активности. Тот факт, что каталитическая активность в окислении CO на катализаторах Co/Ce/ZSM-5 и Cu/Ce/ZSM-5 по-разному зависит от их

количественного состава, заставляет предположить, что синергические эффекты металлов в этих системах не могут объясняться одной и той же причиной. Если в случае Co/Ce/ZSM-5 главную роль играют смешанные оксокаатионы металлов в каналах цеолита (см. Главу 3), то в катализаторах Cu/Ce/ZSM-5 за окисление CO отвечает, по-видимому, другой тип активных центров.

Различное влияние содержания алюминия в каркасе цеолита на активность катализаторов Co/Ce/ZSM-5 и Cu/Ce/ZSM-5 ($Cu/Ce \geq 1$) ещё более убедительно говорит в пользу разной природы ключевых активных центров в данных системах. Из данных Рисунка 4.2, б видно, что характер такого влияния для кобальтсодержащих и медьсодержащих катализаторов оказывается противоположным. В случае Co/Ce/ZSM-5 (2 масс.% Co, 2 масс.% Ce) с увеличением SiO_2/Al_2O_3 температура 50% конверсии CO на заметно растёт, поскольку активность катализаторов снижается в силу уменьшения количества кобальтовых и смешанных Co-Ce оксокаатионов. В случае Cu/Ce/ZSM-5 (2.6 масс.% Cu, 3 масс.% Ce), напротив, при увеличении отношения SiO_2/Al_2O_3 с 30 до 80 (а, следовательно, увеличении отношения $(Cu+Ce)/Al$) величина T_{50} на соответствующих катализаторах снижается с 155 до 90°C, т.е. имеет место существенный рост активности (Рисунок 4.2, б). Из Таблицы 4.2 видно, что скорость реакции окисления CO при 130°C в данном ряду увеличивается более, чем в 4 раза (от 0.7×10^{-7} до 3.0×10^{-7} моль $\Gamma_{кат}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Таким образом, активность Cu/Ce/ZSM-5 в окислении CO растёт с уменьшением количества ионообменных позиций в цеолите, что указывает на локализацию медь-цериевых активных центров преимущественно на внешней поверхности катализаторов. Чем меньше ионов меди занимают позиции в каналах цеолита, тем большее их количество сможет оказаться в контакте с оксидными частицами на поверхности.

Как видно из Таблицы 4.2, данному взаимодействию лучше способствует атомное отношение Cu/Ce, близкое к 1. Действительно, при увеличении содержания меди более чем в 1.5 раза (от 2.6 до 4.3 % масс.) при фиксированном содержании церия (4 масс.%) кажущаяся скорость реакции повышается лишь незначительно (ср. 2.6Cu/4Ce/Z-55 и 4.3Cu/4Ce/Z-55, Таблица 4.2). Скорость реакции, отнесенная к количеству меди в катализаторе, при этом вообще снижается с 9.9×10^{-6} моль/ $(\Gamma_{Cu} \cdot \text{с})$ до 6.5×10^{-6} моль/ $(\Gamma_{Cu} \cdot \text{с})$, что может объясняться недостатком церия на поверхности катализатора для связывания возросшего количества Cu и формирования дополнительных активных центров.

Отметим, что структурный тип используемого цеолита также является важным фактором, влияющим на каталитическую активность. Как показывают данные Рисунка 4.1. (б) и Таблицы 4.2, композит 2.6Cu/3Ce/B-38 на основе цеолита Бета заметно уступает по активности всем аналогам близкого состава на основе ZSM-5. По-видимому, разная ширина и топология каналов по-разному влияют на формирование активных центров. Использование цеолита ZSM-5 в данном случае оказывается предпочтительным.

Итак, активность катализаторов с $\text{Cu/Ce} \geq 1$ увеличивается:

- при уменьшении содержания Al (а, значит, и ионообменных позиций) в цеолите;
- для одного и того же цеолита – с увеличением содержания церия.

Кроме того, структура каркаса цеолита ZSM-5 способствует созданию катализатора с более высокой активностью по сравнению со структурой цеолита Бета.

Cu/Ce < 1. Зависимости конверсии CO от температуры на катализаторах с $\text{Cu/Ce} < 1$ показаны на Рисунке 4.3.

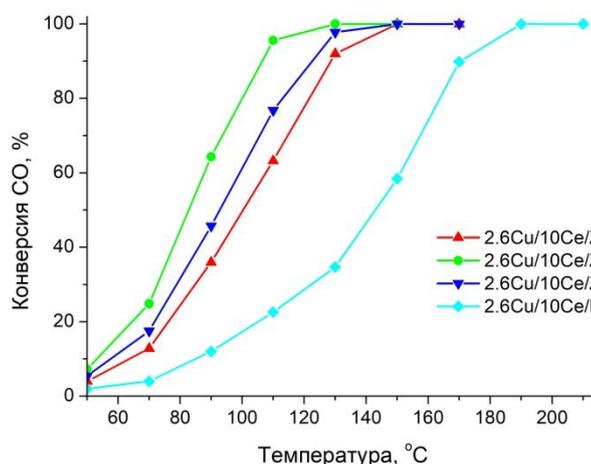


Рисунок 4.3. Конверсии CO в зависимости от температуры в CO-TOX на катализаторах 2.6Cu/10Ce на основе Бета ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$) и ZSM-5 с разным $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Из приведенных на Рисунке 4.3 данных видно, что и при $\text{Cu/Ce} < 1$ катализаторы на основе цеолита ZSM-5 превосходят по активности образец на основе цеолита Бета. Однако, в отличие от $\text{Cu/Ce} \geq 1$, при этом не наблюдается однозначной зависимости активности от содержания алюминия. Температуры 50% конверсии CO в CO-TOX на катализаторах с $\text{Cu/Ce} < 1$ приведены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3. Температуры 50%-конверсии CO (T_{50}) в CO-TOX на катализаторах с Cu/Ce < 1.

Катализатор	T_{50} , °C
2.6Cu/10Ce/B-38	144
2.6Cu/10Ce/Z-30	101
10Ce/2.6Cu/Z-30	126
2.6Cu/10Ce/Z-55	83
2.6Cu/10Ce/Z-80	93

Оказывается, что порядок введения металлов также важен, как и в случае систем, содержащих кобальт (Глава 3). Образец 10Ce/2.6Cu/Z-30 был приготовлен с обратным порядком нанесения металлов: сначала наносили медь, а затем церий. Из данных Таблицы 4.3 можно увидеть, что такой порядок приводит к более низкой каталитической активности в окислении CO. Самым активным в CO-TOX оказывается катализатор 2.6Cu/10Ce/Z-55. Сравнивая по значению T_{50} катализаторы с Cu/Ce < 1 (Таблица 4.3) и Cu/Ce \geq 1 (Таблица 4.2), можно заметить, что увеличение содержания церия с 3 до 10 масс.% по-разному отражается на активности в зависимости от SiO₂/Al₂O₃. Так, 2.6Cu/10Ce/Z-30 оказывается намного активнее по сравнению с 2.6Cu/3Ce/Z-30, в то время как 2.6Cu/3Ce/Z-80 и 2.6Cu/10Ce/Z-80 близки по активности.

4.1.2. Селективное окисление CO в присутствии водорода (CO-PROX)

Cu/Ce \geq 1. Катализаторы были также протестированы в селективном окислении CO в присутствии водорода (CO-PROX). Измеренные каталитические характеристики приведены в Таблице 4.4. Как видно из приведенных данных, каталитическая активность катализаторов с Cu/Ce \geq 1 в CO-PROX растёт в ряду 2.6Cu/3Ce/B-19 < 2.6Cu/3Ce/Z-30 < 2.6Cu/3Ce/Z-55 < 4.3Cu/4Ce/Z-55 \approx 2.6Cu/3Ce/Z-80, так же как и в отсутствие водорода (ср. данные Таблицы 4.2). Системы с наиболее высоким отношением (Cu+Ce)/Al (1.5 для 2.6Cu/3Ce/Z-80 и 1.7 для 4.3Cu/4Ce/Z-55, Таблица 4.1) демонстрируют самые низкие значения T_{50} и самые высокие значения максимально достижимой конверсии X_{\max} . Тем не менее, даже на этих катализаторах максимальная конверсия CO составляет лишь 95.2 и 92.0% соответственно, а селективность по O₂ не превышает 35%, что говорит о высокой активности и в побочной реакции окисления водорода.

Таблица 4.4. Каталитические характеристики Cu-Ce-модифицированных цеолитов в CO-PROX: температуры 50% конверсии CO (T_{50}), максимальная конверсия (X_{\max}) и температура ее достижения (T_{\max}), а также селективность по O₂ при 170°C (S_{170}).

Группа	Катализатор	T_{50} , °C	X_{\max} , % (T_{\max} , °C)	S_{170} , %
Cu/Ce \geq 1	2.6Cu/3Ce/B-38	не достигается	32.4 (190)	32
	2.6Cu/3Ce/Z-30	167	62.3 (190)	33
	2.6Cu/3Ce/Z-55	141	67.2 (170)	34
	2.6Cu/3Ce/Z-80	114	95.2 (130)	26
	4.3Cu/4Ce/Z-55	112	92.0 (130)	30
Cu/Ce < 1	2.6Cu/10Ce/B-38	150	68.1 (170)	34
	2.6Cu/10Ce/Z-30	111	100.0 (150)	50
	10Ce/2.6Cu/Z-30	143	79.0 (170)	40
	2.6Cu/10Ce/Z-55	108	89.9 (150)	44
	2.6Cu/10Ce/Z-80	120	81.6 (150)	37

Cu/Ce < 1. Переход к увеличенному до 10 масс.% содержанию церия (и, соответственно, к Cu/Ce < 1) позволяет получить катализаторы с заметно превосходящими каталитическими характеристиками. Зависимости конверсии CO и селективности по O₂ от температуры в цикле нагревания и охлаждения в CO-PROX на катализаторах с Cu/Ce < 1 показаны на Рисунке 4.4.

Конверсия CO в присутствии водорода растёт с температурой, достигая максимума при 150 – 190°C, а затем снижается из-за расходования кислорода на окисление H₂. (Рисунок 4.4, *a*). На образце 2.6Cu/10Ce/Z-80 при 190°C конверсия заметно падает, в то время как на 2.6Cu/10Ce/Z-30 она все еще остается выше 99,5%. Интересно сравнить стабильность данных катализаторов в условиях селективного окисления водорода. Хотя в цикле нагревания катализаторы на основе ZSM-5 близки по активности (Рисунок 4.4, *a*), в последующем цикле охлаждения появляются различия. На 2.6Cu/10Ce/Z-30 конверсия остается около 100% в диапазоне 190 - 150°C, в то время как катализаторы с более высоким значением SiO₂/Al₂O₃ заметно теряют активность. Стабильность в CO-PROX растёт в ряду 2.6Cu/10Ce/Z-80 < 2.6Cu/10Ce/Z-55 < 2.6Cu/10Ce/Z-30.

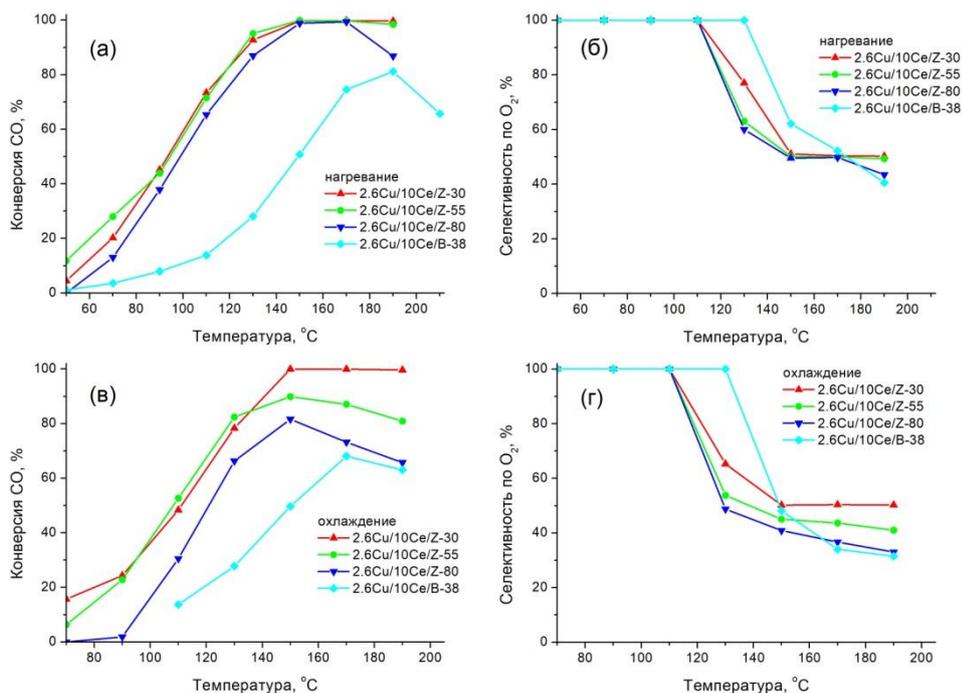


Рисунок 4.4. Температурные зависимости конверсии CO (а, в) и селективности по O₂ (б, г) в циклах нагревания (а, б) и охлаждения (в, г) на катализаторах на основе цеолитов с различным структурным типом и отношением SiO₂/Al₂O₃ в CO-PROX (1% CO, 1% O₂, 49% H₂, 49% He).

Селективности по O₂ в зависимости от температуры показаны на Рисунке 4.4 (в, г). При низких температурах, пока окисление водорода еще не происходит, они равны 100%, и начинают снижаться при 130 – 150°C. Как и для значений конверсии, отличия между катализаторами сильнее проявляются в цикле охлаждения. Селективность увеличивается в ряду 2.6Cu/10Ce/Z-80 < 2.6Cu/10Ce/Z-55 < 2.6Cu/10Ce/Z-30. Значения этой величины при 170°C в цикле охлаждения приведены в Таблице 4.4. Только на 2.6Cu/10Ce/Z-30 при этой температуре S_{170} достигает 50%: несмотря на то, что кислород полностью расходуется на окисление CO и H₂, на этом катализаторе поддерживается конверсия CO около 100%. Для сравнения, на 2.6Cu/10Ce/Z-80 S_{170} составляет только 37%.

Порядок введения металлов влияет не только на активность в полном окислении CO (Раздел 4.1.1), но и на каталитические характеристики в CO-PROX. Как видно из Таблицы 4.4, образец 10Ce/2.6Cu/Z-30 оказывается значительно менее активным и демонстрирует более низкую селективность по сравнению с 2.6Cu/10Ce/Z-30.

Таким образом, Cu-Ce-модифицированные цеолиты проявляют активность в окислении CO за счёт синергизма меди и церия, а также могут быть использованы в селективном окислении CO в присутствии водорода, позволяя при оптимальном составе катализатора достичь конверсии >99.5% в диапазоне 150 – 190°C. Каталитические характеристики Cu-Ce-модифицированных цеолитов зависят не только от соотношения Cu/Ce и содержания алюминия в каркасе цеолита, но также от структуры самого цеолитного каркаса и порядка введения металлов. Данные, полученные при помощи различных физико-химических методов, могут прояснить, как именно данные факторы влияют на формирование активных центров катализатора.

4.2. Строение катализаторов по данным физико-химических методов

4.2.1. Текстура и структура катализаторов

Удельную поверхность и объем микропор измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота. Измеренные значения приведены в Таблице 4.5.

Таблица 4.5. Текстурные характеристики катализаторов и исходных H-форм цеолитов (HZ) по данным низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	Поверхность (БЭТ), м ² /г	Поверхность (внут.), м ² /г	Объем микропор, см ³ /г
HZ-80	457	419	0.174
2.6Cu/10Ce/Z-80	395	346	0.145
HZ-55	440	403	0.169
2.6Cu/Z-55	415	378	0.159
2.6Cu/3Ce/Z-55	411	367	0.154
2.6Cu/6Ce/Z-55	386	351	0.148
2.6Cu/10Ce/Z-55	377	350	0.147
HZ-30	417	398	0.161
2.6Cu/10Ce/Z-30	373	335	0.138

Как видно из приведенных данных, удельная поверхность и объем микропор после введения 2.6 масс.% Cu оказываются ниже по сравнению с исходным цеолитом HZ-55. Это может объясняться тем, что медь занимает позиции преимущественно в каналах цеолита. Как было показано в Главе 3 (Таблица 3.2), церий, введенный в количестве 2 –

4 масс.%, практически не влияет на текстурные характеристики. При этом у биметаллических образцов удельная поверхность и объем микропор ниже, чем у монометаллических. Более высокое содержание церия приводит к более сильному эффекту. Это может объясняться как совместным проникновением металлов в каналы цеолита, так и блокированием каналов частицами оксидов, формирующимися на поверхности.

Увеличенное содержание металла, очевидно, приводит к формированию более высоких количеств оксидных частиц. Образцы с 10 масс.% Ce должны содержать наибольшие количества CeO_2 , а образец 4.3Cu/4Ce/Z-55 с повышенным содержанием меди – наибольшее количество CuO . Присутствие кристаллических оксидных фаз может быть подтверждено методом РФА. Дифрактограммы исходного цеолита и приготовленных катализаторов приведены на Рисунке 4.5.

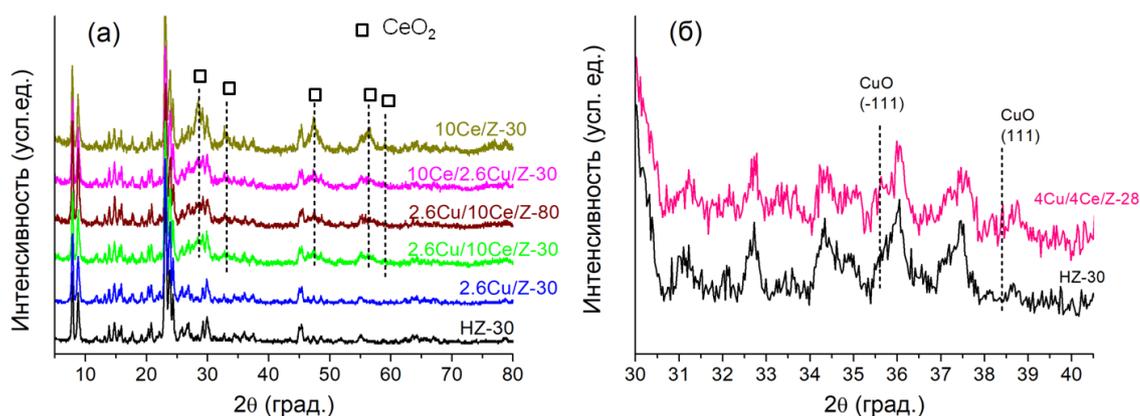


Рисунок 4.5. Дифрактограммы исходного цеолита HZ-30, моно- и биметаллических образцов в диапазоне 2θ 5 – 80° (а); дифрактограммы исходного цеолита HZ-30 и образца 4.3Cu/4Ce/Z-55 в диапазоне 2θ 30 – 40°. Пики, относящиеся к кубической фазе CeO_2 , обозначены квадратами

Как видно из Рисунка 4.5, дифрактограмма исходного цеолита HZ-30 имеет вид, характерный для цеолита ZSM-5 (JCPDS: 00-044-0003); рефлексы, относящиеся к другим фазам, на ней не проявляются. Все характерные для ZSM-5 пики также присутствуют на дифрактограммах остальных образцов, что подтверждает, что кристаллическая структура цеолита не изменяется при модификации металлами. На дифрактограмме 10Ce/Z-30 (Рисунок 4.5, а) также присутствует набор пиков, относящихся к кубической фазе CeO_2 (JCPDS: 43-1002). Дифрактограммы всех

церийсодержащих биметаллических образцов также содержат те же пики, однако их интенсивность ниже. По-видимому, в присутствии меди формируются либо меньшие количества оксида церия, либо более высокодисперсные частицы.

На Рисунке 4.5, б показаны дифрактограммы исходного цеолита и образца 4.3Cu/4Ce/Z-55. Пики, которые могут относиться к фазе CuO , еле заметны, и нельзя однозначно утверждать их присутствие. Тем не менее, ниже при помощи других методов (ПЭМ, H_2 -ТПВ) будет показано, что фаза CuO действительно может формироваться.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) может дать более детальную информацию о структуре, размерах и морфологии частиц оксидов, образующихся на поверхности приготовленных катализаторов. ПЭМ-изображения некоторых образцов представлены на Рисунке 4.6.

Темные пятна на изображении поверхности кристаллов цеолита, соответствующие частицам оксида размером 5 – 15 нм, заметны в случае монометаллического церийсодержащего образца (Рисунок 4.6, а). Частицы оксидной фазы также можно увидеть на изображениях биметаллических катализаторов на основе ZSM-5 (Рисунок 4.6, б – д), но их средний размер не превышает 3 – 5 нм. Это согласуется с данными РФА, согласно которым интенсивность пиков оксида церия на дифрактограммах биметаллических композитов ниже. По-видимому, взаимодействие меди с оксидом церия приводит к повышению дисперсности.

На изображении образца на основе цеолита Бета частицы оксида не видны (Рисунок 4.6, е). Более широкие каналы цеолита Бета, возможно, способствуют проникновению церия в каналы, в результате чего образуются более мелкодисперсные и поэтому неразличимые на ПЭМ-изображении частицы CeO_2 .

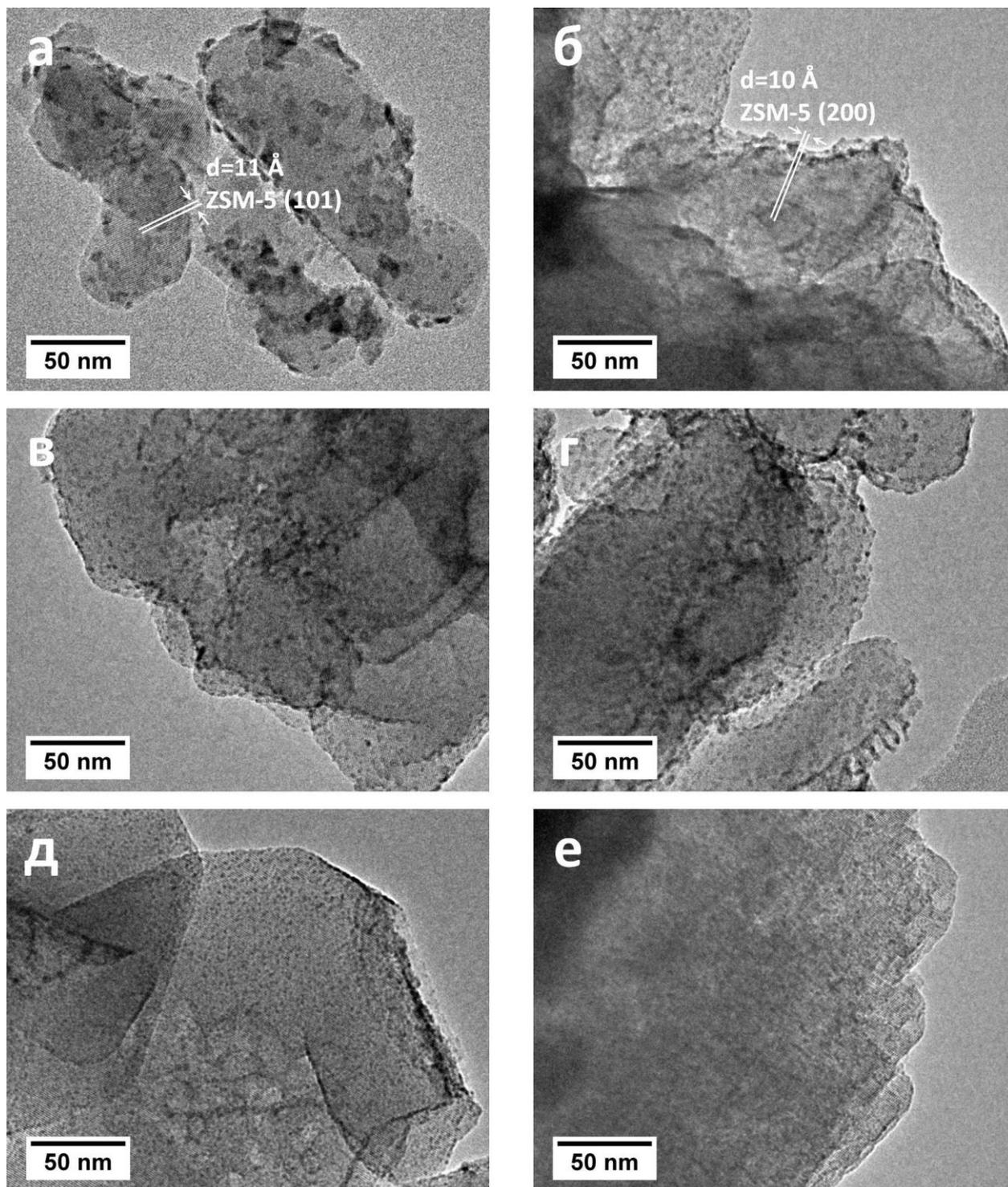


Рисунок 4.6. Изображения ПЭМ: (а) 10Ce/Z-30; (б) 2.6Cu/10Ce/Z-80; (в) 2.6Cu/10Ce/Z-30; (г) 10Ce/2.6Cu/Z-30; (д) 4.3Cu/4Ce/Z-55; (е) 2.6Cu/10Ce/B-38.

ПЭМ-изображения высокого разрешения тех же образцов представлены на Рисунке 4.7. На изображениях поверхности моно- и биметаллических образцов на основе ZSM-5 заметны области упорядоченных атомов, соответствующие кристаллическим частицам.

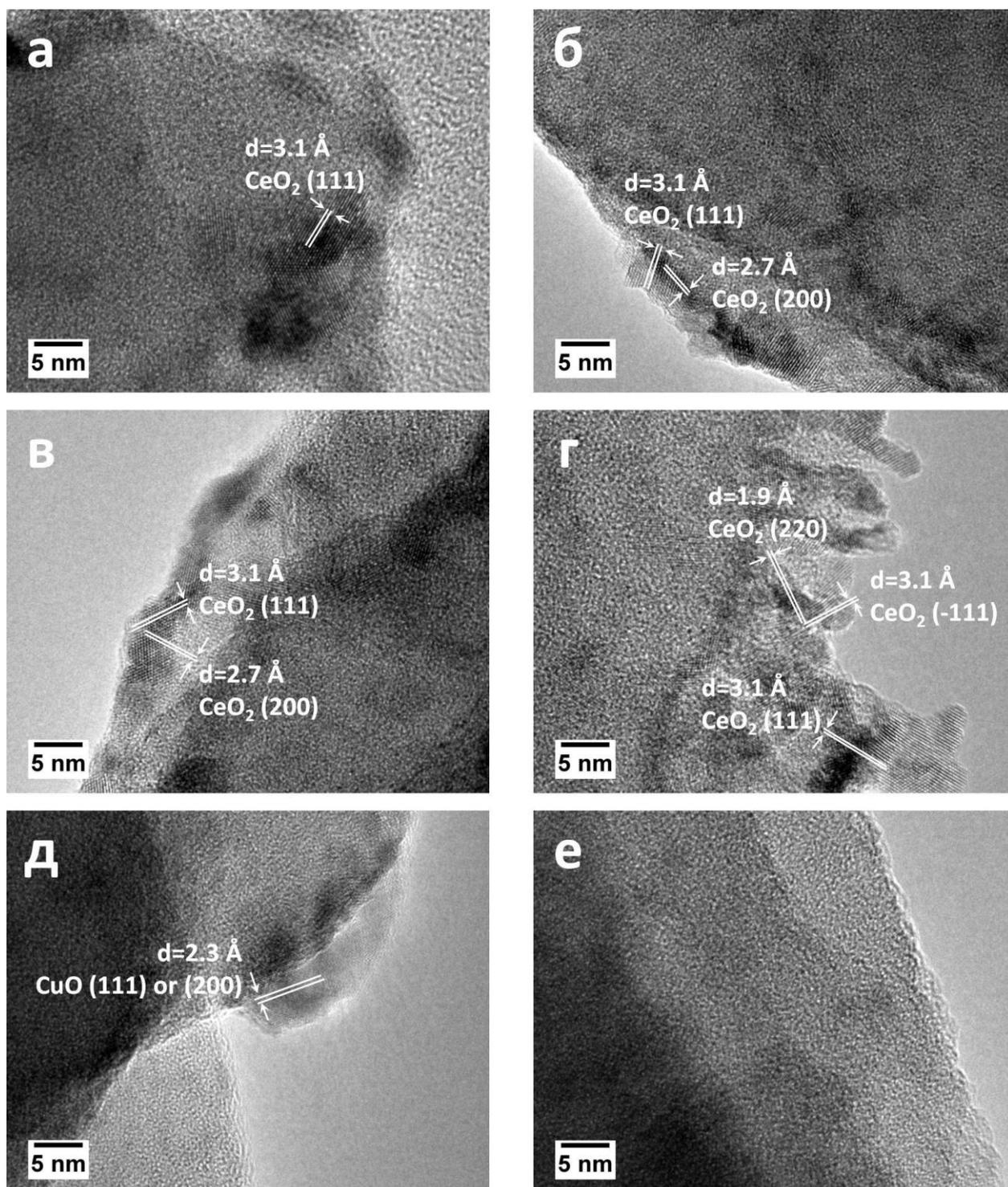


Рисунок 4.7. Изображения ПЭМ высокого разрешения: (а) 10Ce/Z-30, (б) 2.6Cu/10Ce/Z-80, (в) 2.6Cu/10Ce/Z-30, (г) 10Ce/2.6Cu/Z-30, (д) 4.3Cu/4Ce/Z-55, (е) 2.6Cu/10Ce/B-38

Межплоскостные расстояния 3,1 Å, 2,7 Å и 1,9 Å относятся к плоскостям (111), (200) и (220) CeO_2 соответственно. Таким образом, наблюдаемые на ПЭМ-изображениях (Рисунок 4.6) частицы оксида можно однозначно идентифицировать как CeO_2 , что подтверждается и данными РФА. На поверхности катализатора 10Ce/2.6Cu/Z-30,

приготовленного с обратным порядком введения металлов, можно заметить агрегаты частиц в форме «башен», также состоящих из оксида церия. Возможно, медь, введенная первой, препятствует проникновению церия в каналы, что и приводит к появлению частиц такой морфологии. На поверхности образца 4.3Cu/4Ce/Z-55 (Рисунок 4.7, д) можно обнаружить кристаллические частицы с межплоскостным расстоянием 2,3 Å, скорее всего соответствующим плоскостям (111) или (200) фазы CuO.

Распределение металлов по поверхности катализаторов исследовали также методом энергодисперсионного анализа (ЭДА). Полученные при помощи ЭДА элементные карты поверхности образцов 2.6Cu/10Ce/Z-30 и 4.3Cu/4Ce/Z-55 представлены на Рисунках 4.8 и 4.9, соответственно.

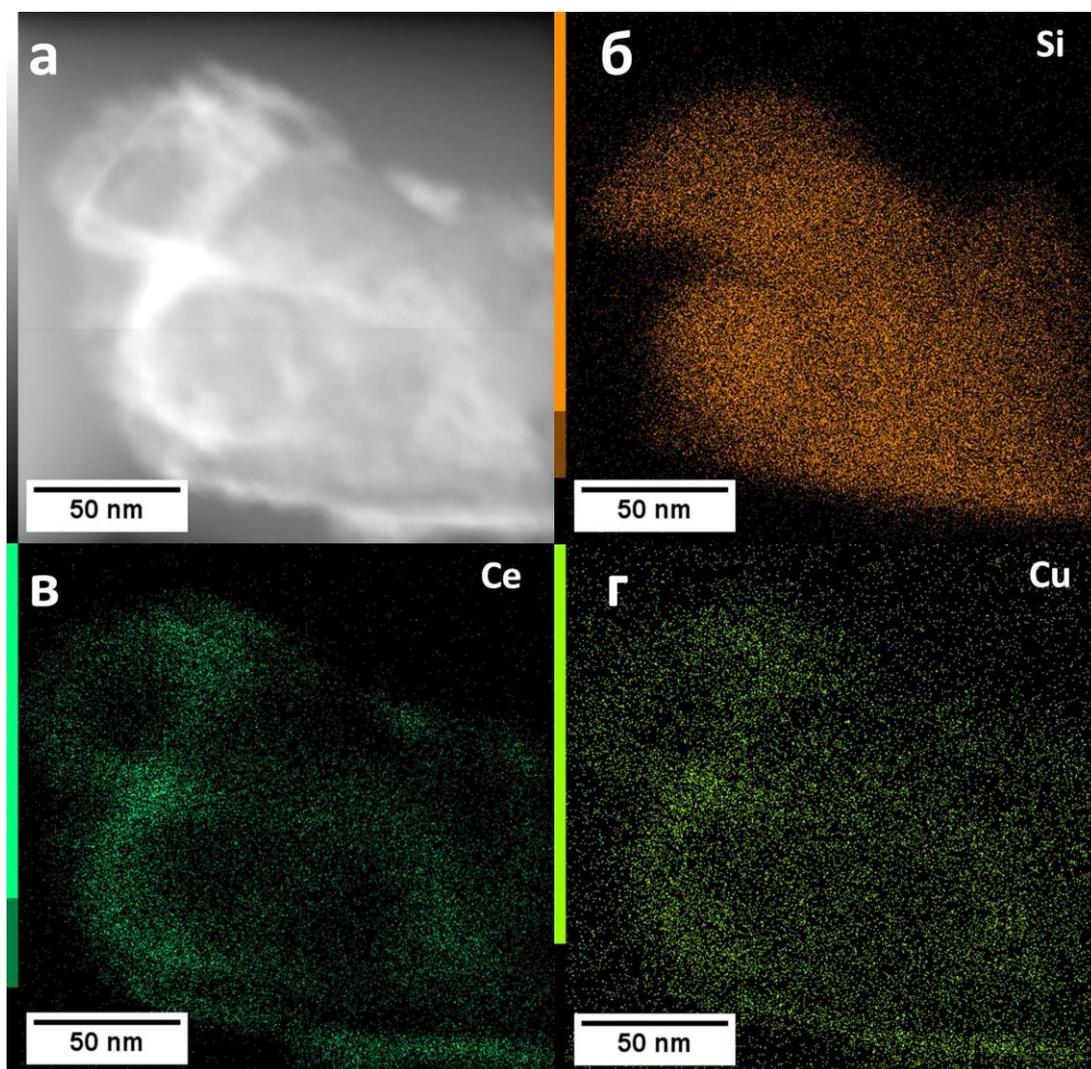


Рисунок 4.8. Микрофотография ПЭМ в режиме темного поля образца 2.6Cu/10Ce/Z-30 (а) и соответствующие карты распределения элементов: Si (б), Ce (в) и Cu (г)

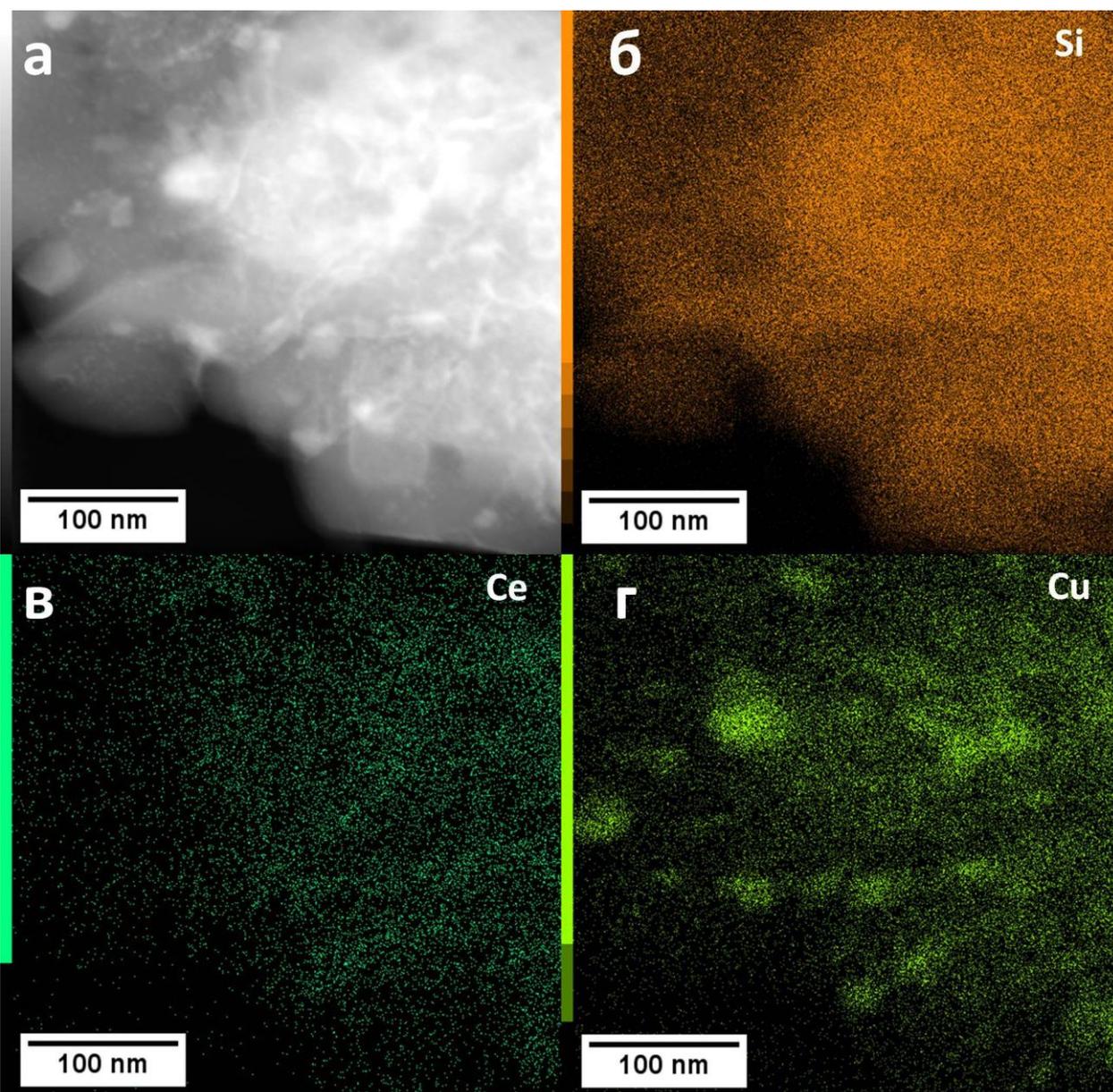


Рисунок 4.9. Микрофотография ПЭМ в режиме темного поля образца 4.3Cu/4Ce/Z-55 (а) и соответствующие карты распределения элементов: Si (б), Ce (в) и Cu (г)

Видно, что церий (Рисунок 4.8, в) и медь (Рисунок 4.8, г) на поверхности 2.6Cu/10Ce/Z-30 распределены достаточно равномерно; карты их распределения совпадают друг с другом, что говорит о возможности их тесного контакта. В катализаторе 4.3Cu/4Ce/Z-55 (Рисунок 4.9) распределение церия также однородно (Рисунок 4.9, в); однако на карте распределения меди (Рисунок 4.9, г) видны крупные и ярко выраженные неоднородности. По-видимому, при увеличенном содержании меди образуются достаточно крупные агрегаты CuO.

4.2.2. Состояние металлов в катализаторах по данным РФЭС и спектроскопии ЭПР

Состав поверхности катализаторов и электронное состояние металлов исследовали методом РФЭС. РФЭС спектры O1s некоторых катализаторов показаны на Рисунке 4.10.

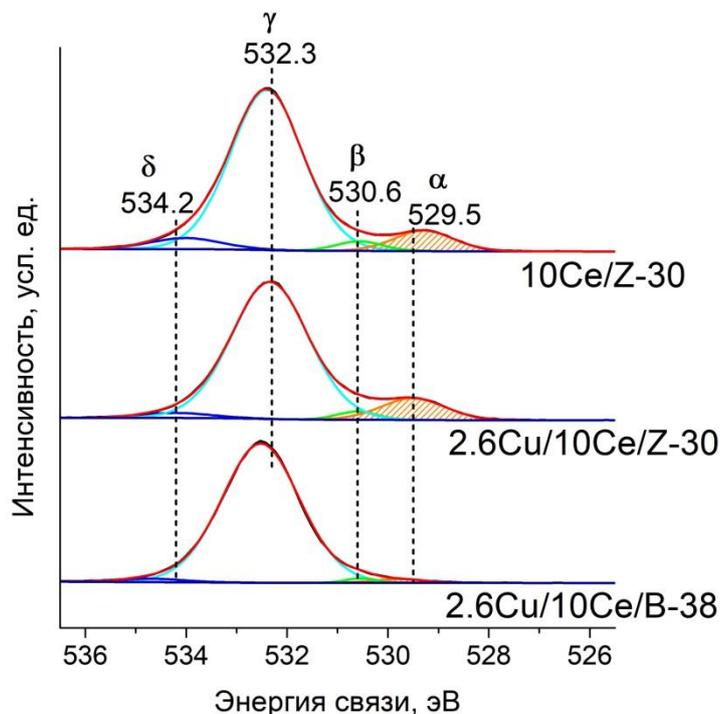


Рисунок 4.10. РФЭС спектры O1s некоторых образцов

В спектрах O1s можно выделить четыре компоненты: α (~530 эВ), β (~531 эВ), γ (532,7–532,9 эВ), δ (>534,8 эВ). Компоненту α относят к O^{2-} (O_α) в кристаллической решетке оксидов, β – к адсорбированному кислороду (O_β) [141]. Наиболее интенсивная компонента γ относится к атомам кислорода в каркасе цеолита ZSM-5 [141]. Компоненту δ с наиболее высокой энергией связи относят к атомам кислорода поверхностных гидроксогрупп [142]. Содержания меди, церия и некоторых форм кислорода (O_α и O_β) на поверхности катализаторов приведены в Таблице 4.6. В скобках даны объемные содержания элементов для сравнения.

Таблица 4.6. Содержание металлов и различных форм кислорода на поверхности моно- и биметаллических катализаторов Cu/Ce/ZSM-5 по данным РФЭС. В скобках приведены значения объемного содержания элементов, рассчитанные из состава катализатора.

Образец	Состав поверхности (ат.) × 100			
	Cu/Si	Ce/Si	O _α /O	O _β /O
2.6Cu/Z-30	1.8 (2.6)	-	0	0
10Ce/Z-30	-	16.1 (4.6)	8.8	3.3
2.6Cu/10Ce/Z-30	2.7 (2.6)	21.4 (4.6)	11.0	1.9
10Ce/2.6Cu/Z-30	2.0 (2.6)	22.5 (4.6)	11.0	2.4
2.6Cu/Z-55	5.3 (2.5)	0	0.7	0.9
2.6Cu/2Ce/Z-55	6.7 (2.5)	0.8 (0.9)	2.1	3.2
2.6Cu/4Ce/Z-55	9.3 (2.5)	3.1 (1.8)	3.8	3.9
2.6Cu/10Ce/Z-80	5.6 (2.5)	25.7 (4.4)	12.9	2.6
2.6Cu/10Ce/B-38	1.3 (2.6)	3.3 (4.5)	1.7	1.2

Cu/Ce ≥ 1. Как видно из приведенных данных, отношение $100 \times \text{Cu/Si}$ на поверхности катализатора 2.6Cu/Z-30 (1.8) заметно ниже, чем в объеме (2.6). Это означает, что ионы меди легко проникают внутрь каналов, занимая ионообменные позиции в них. В биметаллических образцах доля меди на поверхности оказывается выше. С увеличением содержания церия поверхностная концентрация меди также растет; это хорошо видно в ряду $2.6\text{Cu/Z-55} < 2.6\text{Cu/2Ce/Z-55} < 2.6\text{Cu/4Ce/Z-55}$. Скорее всего, это связано с тем, что церий, введенный первым, блокирует каналы и затрудняет проникновение туда ионов меди. С другой стороны, ионы меди могут связываться с наночастицами CeO_2 , расположенными на поверхности, что также способствует увеличению поверхностной концентрации Cu.

Можно заметить, что доля O_α коррелирует с поверхностным содержанием церия, что подтверждает, что данная компонента в основном относится к решеточному кислороду CeO_2 . В ряду $2.6\text{Cu/Z-55} < 2.6\text{Cu/2Ce/Z-55} < 2.6\text{Cu/4Ce/Z-55}$ ($\text{Cu/Ce} \geq 1$) доля O_α растет (Таблица 4.6). В том же ряду увеличивается и каталитическая активность (Раздел 4.1). Данный факт может говорить в пользу того, что ключевую роль в

каталитическом окислении СО на катализаторах с $\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$ играют активные центры, связанные с частицами CeO_2 .

Поскольку медь легко восстанавливается в условиях эксперимента под действием рентгеновского излучения, для определения электронного состояния меди в образцах с $\text{Cu}/\text{Ce} > 1$ использовали метод спектроскопии ЭПР. Изолированные катионы Cu^{2+} являются парамагнитными центрами, количество которых в образце можно определить по интенсивности сигнала в спектре ЭПР. Катионы Cu^+ , как и некоторые Cu^{2+} -содержащие оксокатионы, спектрах ЭПР не проявляются [171–173]. Оказалось, что с увеличением содержания церия (0 – 6 масс.%) интенсивность сигнала ЭПР снижается, то есть медь переходит в ЭПР-неактивную форму (в том числе, Cu^+).

Таблица 4.7. Содержание Cu^{2+} в образцах по данным ЭПР.

Образец	$\text{Cu}^{2+}_{\text{ЭПР}}/\text{Cu}$, %
2.6Cu/Z-55	74
2.6Cu/1Ce/Z-55	69
2.6Cu/4Ce/Z-55	62
2.6Cu/6Ce/Z-55	55

В отличие от РФЭС, метод спектроскопии ЭПР регистрирует ионы меди во всем объеме исследуемого образца, а не только в поверхностном слое. Итак, с ростом содержания церия в биметаллических катализаторах с $\text{Cu}/\text{Ce} > 1$ происходит не только увеличение содержания меди на поверхности (одновременно с Ce и O_α), но и изменение ее электронного состояния, что подтверждает взаимодействие меди и церия.

Cu/Ce < 1. Из данных Таблицы 4.6 видно, что содержание алюминия в цеолите заметно влияет на распределение меди. Цеолит с более низким содержанием Al (т.е. с более высоким соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) способен стабилизировать меньшее количество ионов в обменных позициях, и, следовательно, больше меди остается на поверхности. Действительно, на поверхности катализатора 2.6Cu/10Ce/Z-80 методом РФЭС обнаруживается более чем в два раза большее количество меди по сравнению с 2.6Cu/10Ce/Z-30 (Таблица 4.6). Структура каркаса цеолита (ZSM-5 и Бета) также влияет на распределение металлов. В случае 2.6Cu/10Ce/B-38 соотношение $100 \times \text{Cu}/\text{Si}$ (1.3) оказывается существенно ниже, чем для 2.6Cu/10Ce/Z-30 (2.7).

В отличие от меди, даже в монометаллическом катализаторе 10Ce/Z-30 церий преимущественно расположен на внешней поверхности. В биметаллических образцах его поверхностное содержание оказывается еще выше. Влияние порядка введения и содержания Al для церия не столь выражено, как для меди, однако влияние типа каркаса цеолита является решающим. Как видно из данных Таблицы 4.6, в 2.6Cu/10Ce/B-38 больше церия располагается внутри каналов. Поверхностное отношение $100 \times \text{Ce}/\text{Si}$ для 2.6Cu/10Ce/B-38 в 5-7 раз ниже, чем в композитах аналогичного состава на основе ZSM-5. Мы можем предположить, что это связано с различиями в диффузии гидратированных катионов в каналах разного размера. Известно, что радиус гидратированного Ce^{3+} (5.8 Å) [169] сравним с каналами ZSM-5, образованными 10-членными кольцами (каналы 5.1 – 5.6 Å [170]), что затрудняет его проникновение. Более широкие каналы Бета, образованные 12-членными кольцами (5,5 – 6,7 Å) [170], вероятно обеспечивают более легкую диффузию катионов церия.

Хотя интенсивность пиков CeO_2 на дифрактограммах биметаллических композитов ниже по сравнению с 10Ce/Z-30, данные РФЭС показывают наличие в них большего количества церия на поверхности и кислорода, связанного с церием. Это можно объяснить наличием высокодисперсных оксидоподобных частиц или даже церийсодержащих оксокатионов, которые невозможно обнаружить методом РФА. Данные ПЭМ действительно подтверждают более высокую дисперсность церия в присутствии меди (Рисунок 4.6).

Электронные состояния меди и церия в образцах с $\text{Cu}/\text{Ce} < 1$ также определяли методом РФЭС. Необходимо учитывать, что в ходе эксперимента по РФЭ спектроскопии и медь, и церий могут подвергаться восстановлению под воздействием рентгеновского излучения. РФЭ спектры $\text{Cu}2p$ и $\text{Ce}3d$ выбранных образцов показаны на Рисунке 4.11 (*a* и *b*, соответственно). Как показано в [168], в стандартных условиях записи РФЭ спектров медь практически полностью восстанавливается до Cu^+ . По этой причине для определения электронного состояния меди использовали спектры $\text{Cu}2p$, записанные в течение короткого времени (менее 100 с) в начале эксперимента. В таких спектрах присутствуют компоненты с энергиями связи 933,4 и ~935 эВ (Рисунок 4.11, *a*), относящиеся к Cu^+ и Cu^{2+} соответственно [142]. Долю Cu^{2+} оценивали по площади пика сателлита (см. Раздел 2.2.7). Вычисленные из спектров доли Cu^+ и Cu^{2+} приведены в Таблице 4.8.

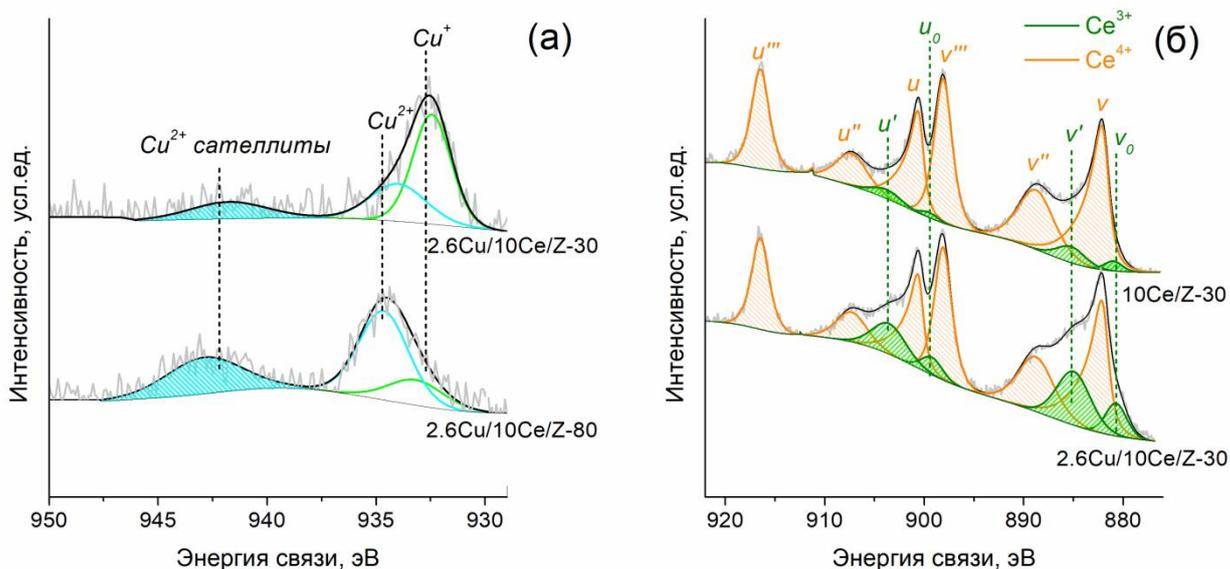


Рисунок 4.11. РФЭ спектры: а) Cu2p биметаллических образцов на основе Z-30 и Z-80; б) Ce3d моно- и биметаллических церийсодержащих композитов.

Таблица 4.8. Электронные состояния меди и церия в катализаторах по данным РФЭС

Образец	Доли атомов в различной степени окисления, %			
	Cu ⁺	Cu ²⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺
2.6Cu/Z-30	38	62	-	-
10Ce/Z-30	-	-	7	93
2.6Cu/10Ce/Z-30	55	45	24	76
10Ce/2.6Cu/Z-30	~0	~100	11	89
2.6Cu/10Ce/Z-80	16	84	5	95
2.6Cu/10Ce/B-38	12	88	22	78

В монометаллическом 2.6Cu/Z-30 доля Cu⁺ составляет 38%. Взаимодействие Cu-Ce в биметаллических композициях может приводить к увеличению содержания Cu⁺. В случае катализатора на основе низкремнистого цеолита Z-30 (где больше возможностей для протекания взаимодействия именно внутри каналов цеолита) доля Cu⁺ оказывается максимальной, что свидетельствует о наиболее сильном взаимодействии. Интересно, что в случае образца 10Ce/2.6Cu/Z-30 с обратным порядком введения, напротив, вся медь находится в виде Cu²⁺.

Спектры Ce3d моно- и биметаллического образцов показаны на Рисунке 4.11, б. Четыре пика (v_0 , v' , u_0 , u') соответствуют Ce³⁺, а шесть (v , v'' , v''' , u , u'' , u''') – Ce⁴⁺ [145]. Относительная интенсивность компонент, соответствующих Ce³⁺, выше в случае 2.6Cu/10Ce/Z-30. Таким образом, взаимодействие меди и церия приводит к увеличению

доли Ce^{3+} . Доли Ce^{3+} и Ce^{4+} определяли с использованием площадей соответствующих компонент (см. Раздел 2.2.7). Результаты приведены в Таблице 4.8. В монометаллическом катализаторе 10Ce/Z-30 доля Ce^{4+} составляет 93%. Введение меди приводит к повышению доли Ce^{3+} и снижению Ce^{4+} . Наиболее высокой доля Ce^{3+} (24% Ce^{3+} и 76% Ce^{4+}) оказывается, опять же, в случае низкокремнистого цеолита Z-30.

4.2.3. Электронная спектроскопия диффузного отражения

Метод РФЭС позволяет обнаружить изменение состояния меди и церия при их взаимодействии на поверхности образцов. Однако нельзя исключать, что некоторое взаимодействие между ними протекает и в каналах цеолита. В отличие от РФЭС, метод ЭСДО, как и спектроскопия ЭПР, позволяет характеризовать среднее состояние металлов во всем объеме катализатора [174], а не только на его внешней поверхности. На Рисунке 4.12 представлены результаты исследования моно- и биметаллических образцов методом электронной спектроскопии ДО.

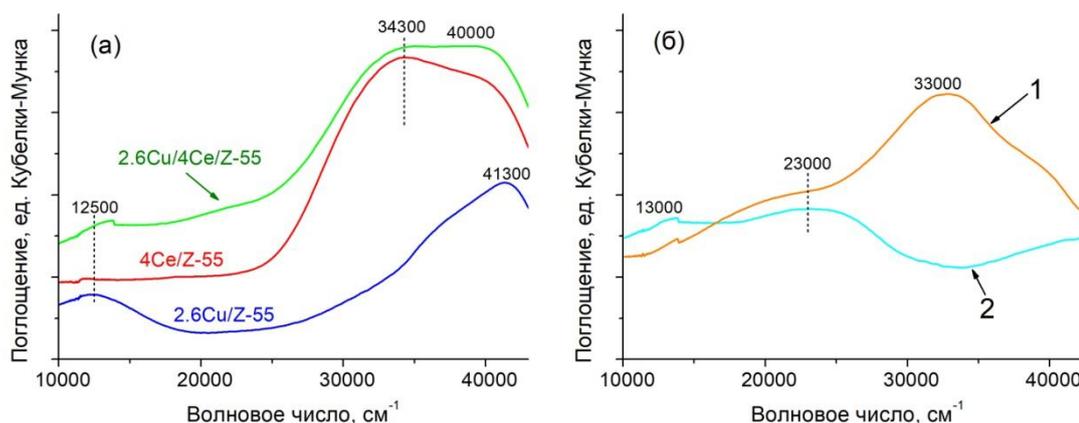


Рисунок 4.12. Электронные спектры ДО: а) монометаллических Cu- и Ce-содержащих и биметаллического образца; б) разностные спектры, полученные вычитанием спектров монометаллических медьсодержащего (1) и церийсодержащего (2) образцов из спектра биметаллического образца.

Спектры моно- и биметаллических образцов 2.6Cu/Z-55, 4Ce/Z-55 и 2.6Cu/4Ce/Z-55 показаны на Рисунке 4.12, а. Полосы поглощения с соответствующими отнесениями, которые согласно литературным данным могут наблюдаться в электронных спектрах медь- и церийсодержащих цеолитов и систем CuO/CeO_2 , приведены в Таблице 4.9.

Таблица 4.9. Отнесение полос поглощения в электронных спектрах по литературным данным

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение	Ссылки
12000 – 12700	d→d переходы Cu ²⁺ в октаэдрическом окружении	[133, 172, 173, 175, 176]
13500 – 15600	d→d переходы Cu ²⁺ в искаженно-октаэдрическом, плоскоквадратном и квадратно-пирамидальном окружении; присутствие других лигандов помимо H ₂ O	[173, 175, 177]
15000 – 17000 22500	Интервалентные переходы Cu ²⁺ - Cu ⁺	[176]
18000 – 23000	Полосы переноса заряда (ППЗ) ...O ²⁻ ...Cu ²⁺ ...O ²⁻ ...Cu ²⁺ ...O ²⁻ - цепочечных структур в каналах цеолита	[176]
17500 – 25000	ППЗ Cu ⁺	[173, 177]
22500	[Cu-O-Cu] ²⁺	[173]
27400 – 32000	Оксокатионы и CuO _x -подобные кластеры различного размера и нуклеарности в каналах цеолита	[172, 173, 176]
33100	[Cu ₃ (μ-O) ₃] ²⁺	[173]
38500 – 38800	[Cu(II)(OH) _n] ^{2m-n}	[172, 173]
>40000	ППЗ O _{цеол} →Cu ²⁺	[133, 172, 173]
28600 – 29000	СеО ₂ в агрегированном состоянии или в виде наночастиц	[177, 178]
34500 – 35700 >40000	Полосы переноса заряда (ППЗ) O→Ce ⁴⁺ ППЗ O→Ce ³⁺ или f→d переходы Ce ³⁺	

Полоса поглощения в районе 12500 см⁻¹, наблюдаемая в спектре монометаллического медьсодержащего образца 2.6Cu/Z-55 (Рисунок 4.12, а), соответствует d→d переходам ионов Cu²⁺, находящихся в октаэдрическом окружении. Полоса около 41300 см⁻¹, регистрируемая в высокочастотной области спектра, относится

к полосе переноса заряда (ППЗ) между атомами кислорода цеолитной решетки и ионом меди $O_{\text{цеол}} \rightarrow Cu^{2+}$. Асимметричность наблюдаемой полосы поглощения может быть связана с вкладом ППЗ в полядерных комплексах Cu(II). Таким образом, медь в монометаллическом образце 2.6Cu/Z-55 в основном находится в виде изолированных ионов Cu^{2+} в ионообменных позициях цеолита. Некоторое количество меди, по-видимому, представлено ассоциированными Cu^{2+} в составе полядерных комплексов, также находящихся в каналах цеолита.

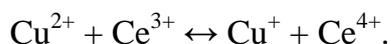
В спектре образца 4Ce/Z-55 (Рисунок 4.12, а) поглощение в видимой области отсутствует, при этом в УФ-области спектра наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения ($34000 - 40000 \text{ см}^{-1}$), представляющая собой суперпозицию полос, относящихся к разным состояниям церия (Таблица 4.9). Можно сделать вывод о присутствии в 4Ce/Z-55 как Ce^{4+} , так и Ce^{3+} . Отсутствие полос поглощения в районе 29000 см^{-1} , характерных для объемной фазы и агрегатов наночастиц CeO_2 , может говорить о высокой степени дисперсности церия на поверхности катализатора.

В спектре 2.6Cu/4Ce/Z-55 присутствуют особенности, характерные для спектров монометаллических медь- и церийсодержащих образцов. Однако в биметаллических катализаторах электронное состояние металлов отличается от монометаллических, в чем можно убедиться, анализируя разностные спектры (Рисунок 4.12, б), полученные вычитанием спектров монометаллических систем из спектра биметаллического образца. На спектре 1, соответствующем разности спектров 2.6Cu/4Ce/Z-55 и 2.6Cu/Z-55, заметна интенсивная полоса 33000 см^{-1} , обусловленная, по-видимому, наличием Ce^{4+} (Таблица 4.9). С другой стороны, в той же области спектра могут наблюдаться и полосы переноса заряда в полядерных оксокомплексах меди в каналах цеолита. Учитывая, что по данным РФЭС в присутствии церия медь в значительной степени выходит на поверхность, представляется маловероятным, что введение церия способствует формированию подобных структур. Однако нельзя исключать, что вклад в данную высокочастотную полосу поглощения вносит медь, входящая в состав смешанных оксокатионов с церием.

На разностном спектре 2 (Рисунок 4.12, б), полученном вычитанием спектра 4Ce/Z-55 из спектра образца 2.6Cu/4Ce/Z-55, можно заметить полосу $d \rightarrow d$ переходов ионов Cu^{2+} (около 13000 см^{-1}). Небольшой сдвиг в сторону уменьшения длины волны по сравнению со спектром монометаллического образца 2.6Cu/Z-55 может объясняться

изменением координационного окружения ионов меди, в том числе по причине взаимодействия с церием.

Следует обратить внимание, что в обоих разностных спектрах 1 и 2 (Рисунок 4.12, б) проявляется новая широкая полоса в районе 23000 см^{-1} . Данная полоса соответствует частицам, которые отсутствуют в монометаллических образцах и образуются именно при взаимодействии меди и церия. Согласно литературным данным (Таблица 4.9), в этой области спектра могут наблюдаться полосы поглощения Cu^+ . Кроме того, на спектре 1, соответствующем разности спектров Cu/Ce/Z и Cu/Z , заметна интенсивная полоса 33000 см^{-1} , обусловленная, по-видимому, присутствием Ce^{4+} . Это указывает на протекание окислительно-восстановительного взаимодействия металлов:



Таким образом, по данным РФЭС и ЭСДО, в биметаллических Cu-Ce -содержащих катализаторах происходит изменение координационного окружения ионов меди и окислительно-восстановительное взаимодействие меди и церия, приводящее к появлению ионов Cu^+ . По-видимому, такое взаимодействие способствует более высокой каталитической активности в окислении CO . Более детальную информацию об электронном и координационном состоянии ионов меди в катализаторах можно получить методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO .

4.2.4. ИК-спектроскопия ДО адсорбированного CO

По данным электронной спектроскопии, в образцах катализаторов, находящихся на воздухе при комнатной температуре, т.е. в условиях естественной гидратации, ионы Cu^{2+} в каналах цеолита находятся преимущественно в октаэдрическом окружении, что, по-видимому, связано с присутствием в их координационной сфере молекул воды [171, 176]. Термообработка на воздухе приводит к дегидратации. Затем при термовакуумировании, что является необходимой стадией для исследований катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированных зондовых молекул, часть меди (II), находящейся в форме оксокатионов $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$, может претерпевать самовосстановление до ионов меди (I), сопровождающееся отщеплением кислорода [101, 171, 179, 180]:



В результате этих процессов основным электронным состоянием меди, наблюдаемым методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO , будет Cu^+ , хотя по

данным ЭПР (Раздел 4.2.2) и электронной спектроскопии (Раздел 4.2.3) в тех же образцах, не испытывавших термовакуумную обработку, регистрируется присутствие значительного количества ионов Cu^{2+} . Кроме того, известно, что комплексы Cu^{2+} -СО обладают низкой стабильностью, и поэтому могут наблюдаться лишь при низких температурах или высоких давлениях СО [181, 182]. Карбонильные комплексы катионов церия характеризуются также слабой стабильностью и низкой интенсивностью соответствующих полос (Раздел 3.1.4), поэтому их проявление в ИК-спектрах в присутствии карбониллов Cu^+ маловероятно.

$\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$. На Рисунке 4.13 (а и б) показаны спектры СО, адсорбированного на монометаллических образцах 2.6Cu/Z-55 и 2.6Cu/Z-30.

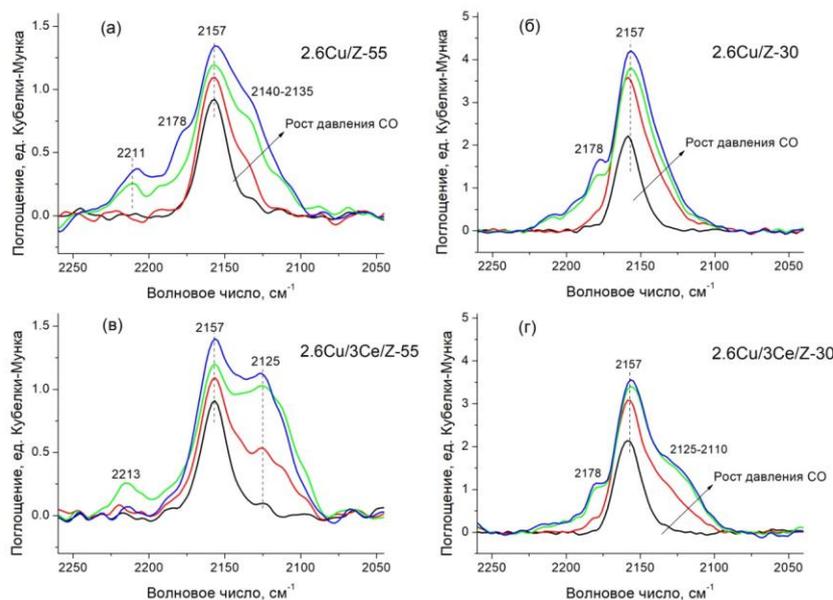


Рисунок 4.13. ИК-спектры ДО медьсодержащих монометаллических (а, б) и биметаллических (в, г) образцов после адсорбции разных количеств СО (5, 10, 15 мкмоль/г) и при равновесном давлении СО 0.13 кПа

После адсорбции самой малой порции СО (5 мкмоль/г) в спектрах обоих образцов наблюдается лишь одна полоса 2157 см^{-1} , соответствующая комплексам СО с ионами Cu^+ , расположенными в ионообменных позициях цеолита [181, 183]. При увеличении дозы вводимого СО появляются новые полосы, относящиеся, по-видимому, к более слабым адсорбционным центрам. В высокочастотной области (2211 см^{-1}) проявляются полосы поглощения СО, обусловленные присутствием Льюисовских центров цеолита (Al^{3+}) [184]. Плечо в районе 2178 см^{-1} может относиться как к комплексам Cu^{2+} -СО, так и к симметричным колебаниям СО в бикарбонильном комплексе $\text{Cu}^+(\text{CO})_2$ [181, 183]. В

низкочастотной области спектра 2.6Cu/Z-55 (Рисунок 4.13, *а*) отмечается появление плеча 2140 – 2130 см^{-1} , интенсивность которого растет с увеличением давления СО. Это указывает на присутствие на поверхности 2.6Cu/Z-55 еще одного типа центров, возможно ионов Cu^+ , ассоциированных с оксидными частицами или оксокомплексами [185, 186].

В то же время в спектре аналога на основе более низкокремнистого цеолита 2.6Cu/Z-30 (Рисунок 4.13, *б*) новых полос поглощения не наблюдается, что говорит о более однородном распределении ионов меди в этом образце. По-видимому, медь почти исключительно расположена в ионообменных позициях. Более низкое отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к тому, что доля ионов меди, занимающих ионообменные позиции, оказывается выше.

Спектры СО, адсорбированного на биметаллических образцах 2.6Cu/3Ce/Z, приготовленных на цеолитах с разным значением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, показаны на Рисунке 4.13 (*в* и *г*). Полоса поглощения 2157 см^{-1} , соответствующая Cu^+ в ионообменных позициях, также оказывается наиболее интенсивной. Однако в спектре 2.6Cu/3Ce/Z-55 (Рисунок 4.13, *в*) появляется новая полоса в районе 2125 см^{-1} , растущая с увеличением давления СО. В спектре 2.6Cu/3Ce/Z-30 (Рисунок 4.13, *г*) также можно заметить новые полосы поглощения в низкочастотной области, хотя они и менее ярко выражены. Увеличение дозы вводимого СО приводит к росту интенсивности новых полос в спектрах обоих биметаллических образцов. При этом в спектрах монометаллических катализаторов полосы в данной области вообще отсутствуют, как видно из Рисунка 4.13 (*а* и *б*). Таким образом, можно утверждать, что новые полосы указывают на формирование в присутствии церия новых типов адсорбционных центров меди. Обычно сигнал в данной области относят к комплексам СО с ионами Cu^+ на различных оксидных поверхностях [162, 182, 187]. Так, для CuO , предварительно обработанного в окислительной среде, характерна частота колебаний адсорбированного СО 2120 см^{-1} , в спектрах $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются полосы в диапазоне 2138 – 2110 см^{-1} , у Cu/ZrO_2 – полосы Cu^+ -СО в области 2120 – 2097 см^{-1} [162, 182], для Cu^+/CeO_2 – 2108 см^{-1} [187].

Рассмотрим, как меняется интенсивность этой новой полосы в зависимости от содержания церия. На Рисунке 4.14 приведены спектры образцов 2.6Cu/*x*Ce/Z-55 с различным содержанием церия после адсорбции СО и последующего вакуумирования до остаточного давления 1×10^{-2} кПа. Низкочастотные полосы в области 2125 – 2110

см^{-1} присутствуют в спектрах всех биметаллических образцов. Их интенсивность растет с увеличением содержания церия от 2 до 6 масс.%. В спектре 2.6Cu/6Ce/Z-55 относительная интенсивность этих полос оказывается даже выше, чем у основной полосы поглощения 2157 см^{-1} , соответствующей Cu^+ в ионообменных позициях. Таким образом, с увеличением доли церия в биметаллических композитах ($\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$) растет количество ионов Cu^+ , связанных с поверхностью оксидных частиц (по-видимому, CeO_2). Это согласуется с данными РФЭС, которые показывают, что увеличение содержания церия приводит к появлению на поверхности катализаторов решеточного кислорода оксидных фаз, и, кроме того, к выходу атомов меди на поверхность (Таблица 4.6).

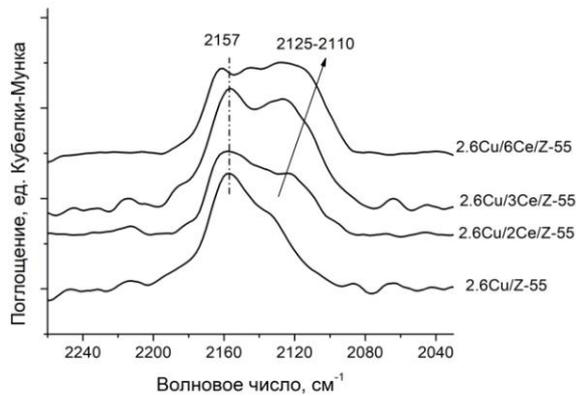


Рисунок 4.14. ИК-спектры ДО образцов с различным содержанием церия после адсорбции СО при равновесном давлении 0.13 кПа и последующем вакуумировании до 1×10^{-2} кПа

Одновременно с появлением ионов Cu^+ , связанных с поверхностью формирующихся оксидных частиц, растёт и каталитическая активность образцов в окислении СО. Отметим, что пробоподготовка образцов перед каталитическими испытаниями включает их предварительное прокалывание в инертной атмосфере при высокой температуре, что близко к условиям подготовки для спектральных исследований методом ИКС ДО. Можно ожидать, что новые адсорбционные центры, обнаруженные методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО в биметаллических композитах Cu/Ce/ZSM-5, действительно формируются в условиях каталитических испытаний и могут играть существенную роль в катализе.

Cu/Ce < 1. Далее рассмотрим, какие адсорбционные центры появляются при увеличении содержания церия до 10 масс.%. На Рисунке 4.15 представлены спектры СО,

адсорбированного на биметаллических композитах 2.6Cu/10Ce/Z на основе цеолита с различным содержанием алюминия (*a* и *б*) в сравнении со спектрами образцов 2.6Cu/Z и 2.6Cu/3Ce/Z.

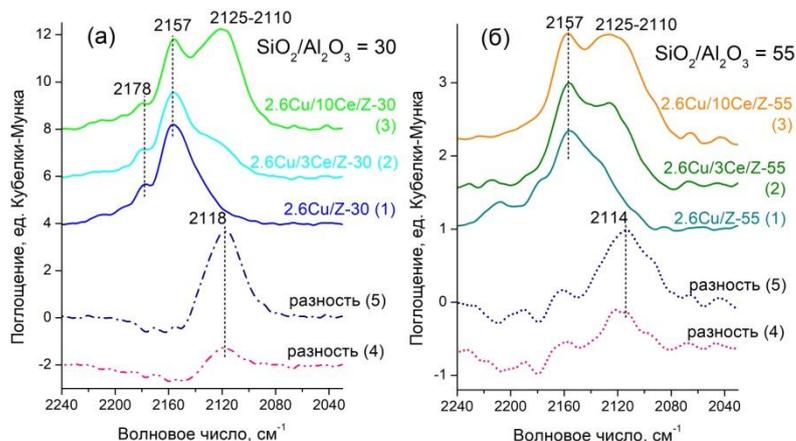


Рисунок 4.15. ИК-спектры CO, адсорбированного на монометаллических (1) и биметаллических композитах разного состава Cu/3Ce (2) и Cu/10Ce (3) с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ (а) и 55 (б). Разностные спектры получены путем попарного вычитания: (4) – разность спектров (2) и (1); (5) – разность (3) и (1).

Из Рисунка 4.15 можно заметить, что увеличение содержания церия до 10% приводит к росту интенсивности полос поглощения в низкочастотной области (2125 – 2110 cm^{-1}). Мы отнесли такие полосы, обнаруженные в спектрах образцов 2.6Cu/xCe/Z-55 (1 – 6% Ce; $\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$, Рисунок 4.14) к комплексам CO с ионами Cu^+ , связанными с поверхностью CeO_2 . Тем не менее, при внимательном рассмотрении данной полосы в спектрах образцов 2.6Cu/10Ce/Z-30 (Рисунок 4.15, *a*) и 2.6Cu/10Ce/Z-55 (Рисунок 4.15, *б*) можно заметить, что ее форма зависит от содержания алюминия в цеолите. Этот факт, а также большая ширина этой полосы, заставляют предположить, что фактически здесь присутствует суперпозиция нескольких полос, относящихся к разным типам центров. Чтобы убедиться в этом, проведем вычитание спектров монометаллических образцов 2.6Cu/Z из спектров биметаллических с тем же $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Полученные разностные спектры показаны на Рисунке 4.15 пунктиром ((4) и (5) соответствуют 3 и 10 масс.% церия). В случае $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$ (Рисунок 4.15, *б*) полоса, проявляющаяся на разностных спектрах, состоит из нескольких компонент, а ее максимум смещен в сторону более низкой частоты (до 2114 cm^{-1}) по сравнению с 2.6Cu/10Ce/Z-30 (2118 cm^{-1}). Таким образом, разные компоненты новой полосы могут

соответствовать ионам Cu^+ , взаимодействующим с церием в различном окружении, как на поверхности оксидных фаз, так и в каналах цеолита. Частота валентных колебаний адсорбированного СО различается в зависимости от координационного окружения и локального положительного заряда. Более высокий заряд катиона будет усиливать его электроноакцепторные свойства, приводя к увеличению частоты [182]. Более координационно ненасыщенным катионам также должна соответствовать более высокая частота [185]. Исходя из этого, мы можем предположить, что в ИК-спектре адсорбированного СО частота, соответствующая ионам меди, взаимодействующим с оксокатионами церия в каналах цеолита, будет несколько выше, а расположенным на поверхности оксида – напротив, ниже. Более низкое отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита способствует образованию меньшего количества оксидных фаз на поверхности. Действительно, новая полоса имеет более высокую частоту ($2118\text{-}2122\text{ см}^{-1}$) в спектрах катализаторов, у которых $(\text{Cu}+\text{Ce})/\text{Al} \leq 1$ (2.6Cu/3Ce/Z-30, 2.6Cu/10Ce/Z-30 и 2.6Cu/3Ce/Z-55, см. Таблицу 4.1), и потому не образуется больших количеств оксида. Итак, мы можем предположить, что вклад в новую низкочастотную полосу поглощения ($2125 - 2110\text{ см}^{-1}$) вносят не только ионы Cu^+ на поверхности частиц CeO_2 , но и смешанные медь-цериевые оксокатионы в каналах.

На Рисунке 4.16 показаны спектры СО, адсорбированного на катализаторе 2.6Cu/10Ce/Z-30, а также композитах с тем же содержанием металлов, но различающихся порядком нанесения металлов (10Ce/2.6Cu/Z-30), содержанием алюминия (2.6Cu/10Ce/Z-55) или структурным типом цеолита (2.6Cu/10Ce/B-38). Относительная интенсивность новой низкочастотной полосы максимальна в спектре образца 2.6Cu/10Ce/Z-30, что подтверждает сильное взаимодействие меди и церия, способствующее наилучшим каталитическим характеристикам. Если бы данная полоса была связана только с оксидами, то ее относительная интенсивность была бы выше в случае 2.6Cu/10Ce/Z-55 с более высоким отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, зависимость относительной интенсивности низкочастотной полосы от содержания Al в каркасе цеолита говорит в пользу вклада адсорбционных центров оксокатионной природы.

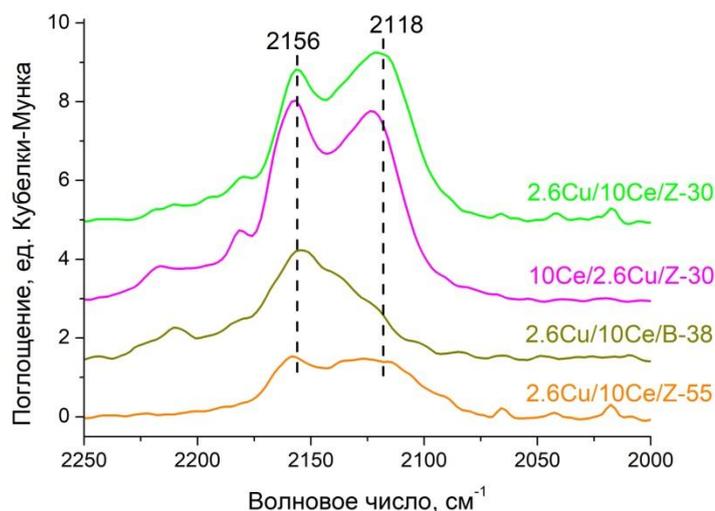


Рисунок 4.16. ИК-спектры СО, адсорбированного на катализаторах с одинаковым содержанием металлов (2.6 масс.% Cu и 10 масс.% Ce), но различающихся порядком введения металлов, содержанием алюминия или структурным типом цеолита при равновесном давлении СО 0.13 кПа

Образец 10Ce/2.6Cu/Z-30 с обратным порядком нанесения, как видно из спектров (Рисунок 4.16), содержит более высокую долю меди в виде изолированных катионов (2156 см^{-1}). В то же время более низкая относительная интенсивность низкочастотной полосы $2125 - 2110 \text{ см}^{-1}$ говорит о более слабом взаимодействии меди и церия по сравнению с 2.6Cu/10Ce/Z-30, на что также указывают данные РФЭС (Таблица 4.7).

Следует отметить, что в спектре катализатора 2.6Cu/10Ce/B-38, приготовленного на основе цеолита с другим структурным типом (Бета), новая низкочастотная полоса около 2120 см^{-1} практически отсутствует. По-видимому, в нем взаимодействие меди и церия приводит к образованию центров другого типа, которые явно не проявляются в спектрах адсорбированного СО и не обладают высокой активностью в окислении СО.

4.2.5. Термопрограммируемое восстановление водородом (H_2 -ТПВ)

Метод термопрограммируемого восстановления водородом (H_2 -ТПВ) может дать больше информации о взаимодействии меди и церия в образцах катализаторов разного состава. ТПВ-профили некоторых катализаторов приведены на Рисунке 4.17.

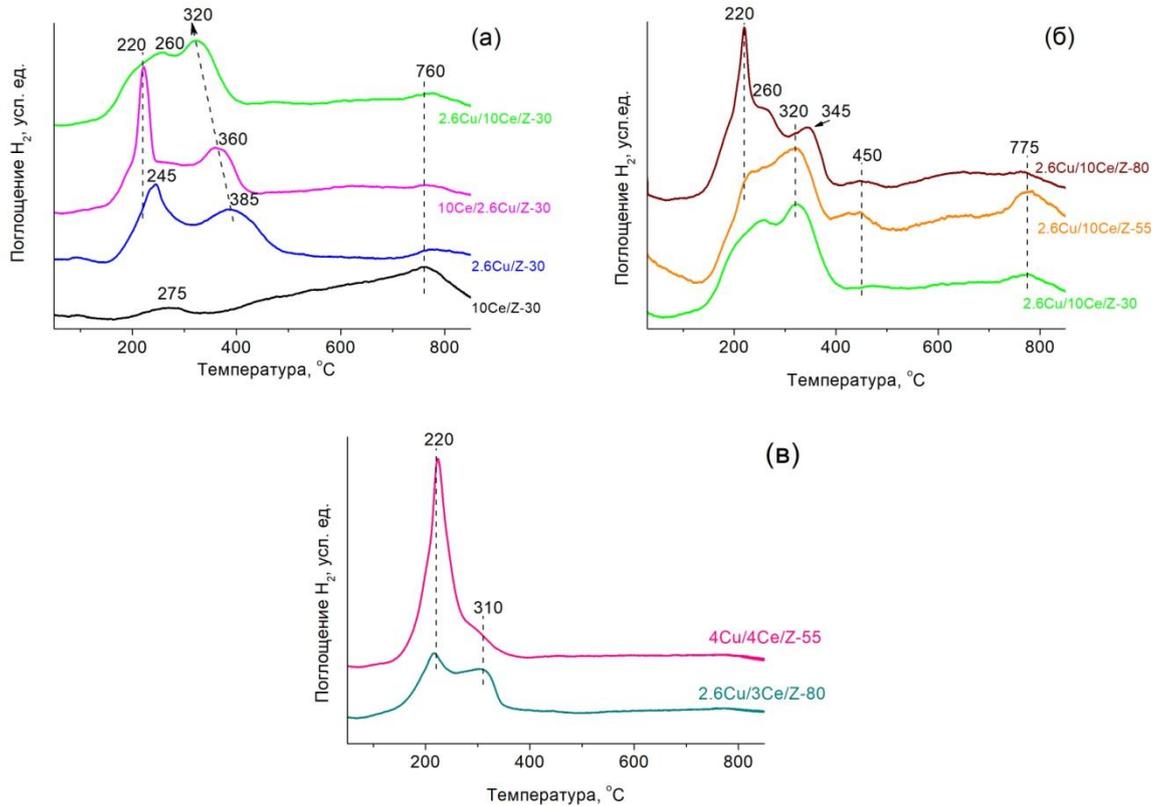


Рисунок 4.17. ТПВ-профили Cu-Ce-катализаторов: а) на основе Z-30: монометаллических и биметаллических с разным порядком введения металлов; б) биметаллических на основе цеолитов ZSM-5 с различным содержанием алюминия (в) биметаллических с $\text{Cu/Ce} \geq 1$.

На ТПВ-профиле 10Ce/Z-30 (Рисунок 4.17, а) видно, что восстановление преимущественно происходит выше 450°C , а пик наблюдается при 760°C . По данным [188, 189] поглощение H_2 при температуре около 500°C соответствует восстановлению поверхности CeO_2 , а пик около 800°C – восстановлению в объеме CeO_2 . Небольшой пик при 275°C может быть связан с восстановлением высокодисперсных частиц церия, таких как оксо/гидрооксикатионы или небольшие оксидные кластеры [133].

На ТПВ-профиле 2.6Cu/Z-30 (Рисунок 4.17, а) наблюдаются два пика: низкотемпературный (НТ) пик при 245°C и высокотемпературный (ВТ) пик при 385°C . Известно, что для медьзамещенных цеолитов характерно двухстадийное восстановление ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ и затем $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$) [190–192]. Ниже 300°C обычно восстанавливается Cu^{2+} , а выше – Cu^+ . Следовательно, можно отнести НТ пик к $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, а ВТ пик – к $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$.

ТПВ-профили биметаллических образцов (2.6Cu/10Ce/Z-30 и 10Ce/2.6Cu/Z-30, Рисунок 4.17, а) отличаются от монометаллических. Взаимодействие меди и церия приводит к смещению ВТ пика в сторону более низких температур, особенно в случае 2.6Cu/10Ce/Z-30 (до 320°C). Именно этот образец оказывается наиболее эффективным в катализе, а данные РФЭС подтверждают наличие в нем наиболее сильного взаимодействия меди и церия. НТ пик, напротив, смещается в сторону более высоких температур (до 260°C). Таким образом, восстановление ионов Cu^{2+} в присутствии водорода начинается при более высокой температуре за счет взаимодействия с церием. В отличие от 2.6Cu/10Ce/Z-30, образец 10Ce/2.6Cu/Z-30, приготовленный с обратным порядком введения металлов, начинает взаимодействовать с H_2 при значительно более низкой температуре: в его профиле появляется острый пик около 220°C.

На Рисунке 4.17, б показаны ТПВ-профили биметаллических образцов ($\text{Cu/Ce} < 1$) на основе ZSM-5 с различным содержанием алюминия в каркасе. Небольшие пики при 450°C и 775°C могут относиться к восстановлению поверхности и объема CeO_2 , соответственно. Профиль 2.6Cu/10Ce/Z-55 близок по форме к 2.6Cu/10Ce/Z-30, за исключением небольших различий в области НТ пика. Однако ТПВ-профиль 2.6Cu/10Ce/Z-80 резко отличается от них. При 220°C появляется острый пик, аналогичный присутствующему на профиле образца 10Ce/2.6Cu/Z-30. В то же время ВТ пик расположен примерно на 25°C выше по сравнению с аналогами на основе Z-55 и Z-30, что указывает на менее эффективное взаимодействие меди и церия.

Полезно также рассмотреть ТПВ-профили образцов с $\text{Cu/Ce} \geq 1$ (2.6Cu/3Ce/Z-80 и 4.3Cu/4Ce/Z-55), которые показаны на Рисунке 4.17, в. В обоих присутствует пик восстановления при 220°C. Особенно высокую интенсивность этот пик имеет в профиле катализатора 4.3Cu/4Ce/Z-55 с увеличенным содержанием меди. Широко известно, что в отличие от частиц Cu^{2+} , находящихся в каналах цеолита, объемный и нанесенный CuO автокаталитически восстанавливается непосредственно до Cu^0 за одну стадию. В ТПВ-профиле этому процессу соответствует единственный острый пик [190–192]. Температура, соответствующая данному пику, зависит от дисперсности частиц CuO [193]. Данные РФА и ПЭМ подтверждают присутствие CuO в образце 4.3Cu/4Ce/Z-55. Вероятно, аналогичные острые пики при 220°C, появляющиеся на ТПВ-профилях 2.6Cu/10Ce/Z-80 и 10Ce/2.6Cu/Z-30, также указывают на наличие в них небольших количеств оксида меди, который существенно влияет на каталитические характеристики

в селективном окислении CO в присутствии водорода, хотя и не обнаруживается другими методами. Данный пик наблюдается при относительно низкой температуре, из чего можно заключить, что катализаторы, содержащие CuO, легко взаимодействуют с водородом. По-видимому, оксид меди легко восстанавливается в условиях CO-PROX, а частично восстановленные частицы CuO_x могут, как известно, способствовать нежелательному окислению H_2 [60, 61, 65–69]. Это может быть причиной низкой стабильности катализаторов, содержащих CuO, в условиях селективного окисления.

4.3. Активные центры в медь-церий-модифицированных цеолитах

Исследование каталитической активности полученных катализаторов в CO-TOX и CO-PROX (Раздел 4.1) показало, что закономерности зависимости активности оказываются различными для серий с $\text{Cu/Ce} \geq 1$ и $\text{Cu/Ce} < 1$ при одинаковом содержании меди. Вероятно, эти различия связаны с разным составом формирующихся в системах активных центров.

На Рисунке 4.18 схематически представлены основные типы центров, которые могут формироваться в цеолитах, модифицированных медью и церием.

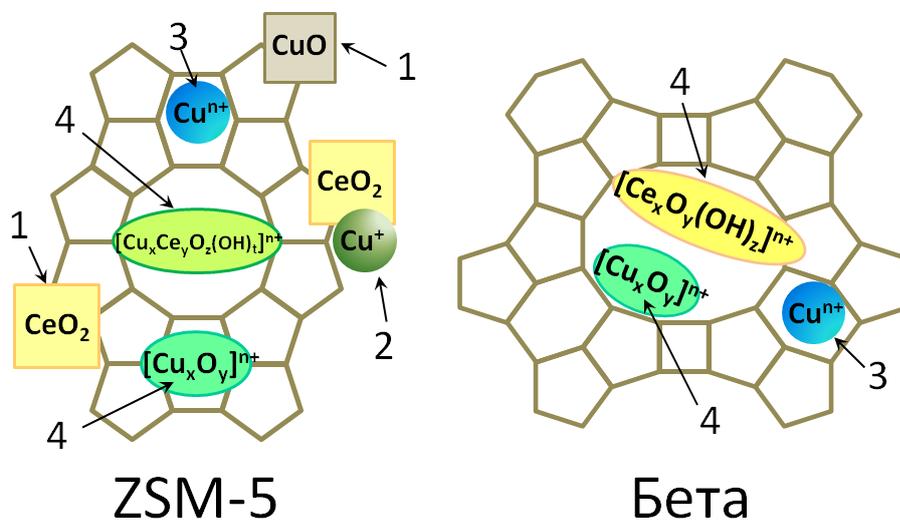


Рисунок 4.18. Типы центров, формирующихся в исследуемых системах: **1** – частицы оксидов меди и церия на внешней поверхности цеолита; **2** – катионы меди, связанные с CeO_2 ; **3** – катионы меди в обменных позициях цеолита; **4** – оксокатионы и гидроксокатионы меди и церия, в том числе смешанные, в каналах цеолита

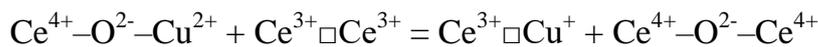
Во-первых, на внешней поверхности цеолита располагаются частицы оксидов CuO и CeO_2 (**1** на Рисунке 4.18); часть ионов меди связана с поверхностью оксида церия (**2** на

Рисунке 4.18). Во-вторых, изолированные катионы (3) и оксо/гидроксокатионы (4) меди и церия стабилизируются в каналах цеолита благодаря отрицательному заряду каркаса. По-видимому, как оксиды, так и оксокатионы могут быть каталитически активны, а их вклад зависит как от содержания металлов, их соотношения и порядка введения, так и от структурного типа каркаса цеолита и отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в нем. Количество структур 3 и 4 ограничивается содержанием алюминия в цеолите. При снижении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ вклад таких частиц будет расти. Если каталитическая активность при этом также растет, это означает, что частицы оксокатионной природы действительно играют ключевую роль в катализе; обратная же зависимость указывает на более важную роль оксидных частиц.

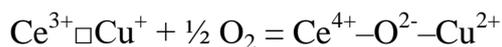
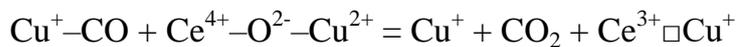
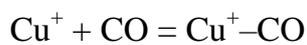
Как показано в Разделе 4.1, активность композитов Cu/Ce/ZSM-5 с $\text{Cu/Ce} \geq 1$, с одной стороны, растет с повышением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ используемого цеолита: в ряду 2.6Cu/3Ce/Z-30 - 2.6Cu/3Ce/Z-55 - 2.6Cu/3Ce/Z-80 значение T_{50} увеличивается как в CO-TOX, так и в случае CO-PROX. Такая закономерность говорит в пользу того, что за активность в окислении CO в данном случае в основном ответственны центры, связанные с частицами оксидов. С другой стороны, при постоянном значении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$ активность увеличивается с повышением содержания церия. Это, по-видимому, связано с тем, что для высокой каталитической активности таких материалов необходимо присутствие достаточного количества CeO_2 на поверхности, с которым могут взаимодействовать ионы меди. Это согласуется с данными различных физико-химических методов, представленными в Разделе 4.2. Действительно, данные РФЭС (Таблица 4.6) указывают на формирование наночастиц кристаллических оксидных фаз: с увеличением содержания церия на поверхности биметаллических катализаторов наблюдается рост доли решеточного оксидного кислорода ($\text{O}_\text{в}$). Одновременно наблюдается обогащение поверхности биметаллических систем медью, что может объясняться, в том числе, связыванием ионов меди с частицами CeO_2 . При таком взаимодействии изменяется электронное состояние металлов: повышается доля Ce^{4+} на поверхности по данным РФЭС, и одновременно снижается содержание ионов Cu^{2+} , детектируемых методом спектроскопии ЭПР [167]. Наряду с этим, в спектрах ЭСДО биметаллических композитов регистрируется формирование ионов Cu^+ (полоса поглощения 23000 см^{-1} на Рисунке 4.12, б). Хотя ИК-спектроскопия ДО адсорбированного CO не позволяет проследить за изменениями электронного состояния $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, данные этого метода явно указывают на перестройки, происходящие в

координационном окружении катионов меди Cu^+ в присутствии церия. В ИК-спектрах CO , адсорбированного на биметаллических катализаторах Cu/Ce/ZSM-5 , появляются новые полосы поглощения в низкочастотной области (около 2119 см^{-1}), отсутствующие в спектрах образцов, не содержащих церий. Полосы поглощения в этой области, как правило, относят к CO , адсорбированному на ионах Cu^+ , расположенных на поверхности оксидов [172, 182]. С ростом доли церия в катализаторах $2.6\text{Cu}/x\text{Ce}/\text{Z-55}$ относительная интенсивность этих полос увеличивается (Рисунок 4.14); в том же ряду, как отмечено выше, растет каталитическая активность.

Таким образом, в биметаллических системах Cu/Ce/ZSM-5 ($\text{Cu/Ce} \geq 1$) формирование активных центров в основном происходит за счет взаимодействия катионов меди с частицами CeO_2 . Дефектная структура оксида церия, допированного ионами меди и частично восстановленного в условиях каталитического эксперимента, содержит $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Можно предположить образование Cu^+ при взаимодействии Cu^{2+} с дефектами решетки CeO_2 :



Ионы Cu^+ являются центрами, на которых происходит адсорбция CO , способствующая его последующему окислению [54, 133]:



Таким образом, мы показали, что в изучаемых системах формируются активные центры, представленные ионами Cu^+ , связанными с CeO_2 (2 на Рисунке 4.18), и объяснили, как они могут участвовать в окислении CO . Тем не менее, мы не можем исключать, что и взаимодействие с оксо/гидроксокатионными структурами церия $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$, CeOH^{2+} , образующимися в каналах цеолита [110] может влиять на электронное и координационное состояние меди и приводить к появлению других типов центров, активных в окислении CO . Такое взаимодействие может осуществляться, например, посредством формирования смешанных медно-цериевых оксокатионов (различные оксокатионные структуры обозначены цифрой 4 на Рисунке 4.18). В условиях низкого содержания церия (Ce/Cu не превышает 1) и относительно высокого значения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=55$ значимость таких взаимодействий не должна быть большой. Однако при уменьшении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ различные оксокатионы (4 на Рисунке 4.18) могут

сформироваться в большем количестве. Если одновременно будет увеличено содержание церия (отношение Ce/Cu), вклад в каталитическую активность взаимодействия Cu-Ce на уровне оксокатионов, в принципе, может стать заметным. Проверить это можно, рассмотрев серию катализаторов с увеличенным до 10 масс.% содержанием церия ($Cu/Ce < 1$). Сравним значения T_{50} в зависимости от SiO_2/Al_2O_3 на катализаторах с $Cu/Ce < 1$ и $Cu/Ce \geq 1$ (Рисунок 4.19).

Действительно, из данных Рисунка 4.19 мы видим, что при увеличении содержания церия с 3 до 10 масс.% (т.е. при переходе от $Cu/Ce \geq 1$ к $Cu/Ce < 1$) значения T_{50} в большинстве случаев снижаются как в полном (Рисунок 4.19, а), так и в селективном окислении CO (Рисунок 4.19, б). Величина изменения T_{50} зависит от содержания алюминия в цеолите. На Рисунке 4.19, в показана зависимость разности T_{50} между 2.6Cu/3Ce/Z и 2.6Cu/10Ce/Z (ΔT_{50}) от SiO_2/Al_2O_3 . Оказывается, что наиболее сильный прирост активности при добавлении церия наблюдается в случае композитов с самым низким значением $SiO_2/Al_2O_3 = 30$. Можно сказать, что позитивный эффект увеличенного содержания церия коррелирует с содержанием алюминия в каркасе цеолита, т.е. с количеством обменных позиций. Это согласуется с предположением, что именно центры оксокатионной природы начинают играть ключевую роль при переходе к высоким содержаниям церия.

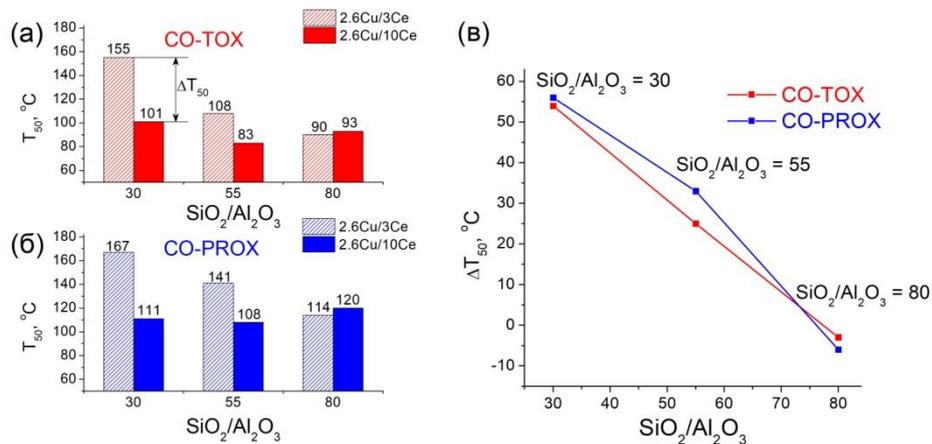


Рисунок 4.19. Температуры 50% конверсии CO (T_{50}) в CO-TOX (а) и CO-PROX (б) на катализаторах Cu/3Ce/Z и Cu/10Ce/Z, а также разность значений T_{50} между двумя сериями ($\Delta T_{50} = T_{50}(Cu/3Ce) - T_{50}(Cu/10Ce)$) в зависимости от SiO_2/Al_2O_3 (в).

В самом деле, по данным РФЭС (Таблица 4.6), поверхность катализатора 2.6Cu/10Ce/Z-30 содержит меньше оксидов (O_a) и значительно меньше меди по

сравнению с 2.6Cu/10Ce/Z-80. Если бы эффективность в селективном окислении CO зависела бы только от количества оксидных частиц, то 2.6Cu/10Ce/Z-80 должен был бы оказаться лучшим. Тем не менее, это не так: он не только не превосходит 2.6Cu/10Ce/Z-30 по активности, но и заметно уступает ему по стабильности и селективности в цикле охлаждения. Более низкая стабильность 2.6Cu/10Ce/Z-80 связана с присутствием легко восстанавливаемого CuO, что было показано при помощи метода H₂-ТПВ (Рисунок 4.17, б). В то же время катализатор на основе Z-30 оказывается стабильнее, поскольку большее количество обменных позиций, с одной стороны, предотвращает образование оксида меди, а с другой – способствует формированию оксокаатионов, активных в окислении CO. Эффективное взаимодействие меди и церия в 2.6Cu/10Ce/Z-30 на уровне оксокаатионов подтверждается данными ТПВ (Рисунок 4.17, а: снижение температуры ВТ пика на 65°C по сравнению с 2.6Cu/Z-30) и ИК-спектроскопии адсорбированного CO (Рисунок 4.16: максимальная относительная интенсивность полосы в низкочастотной области спектра около 2120 см⁻¹).

Гидроксокаатионы (CuOH⁺, Cu²⁺-(OH)₂-Cu²⁺) и оксокаатионы меди ([Cu-O-Cu]²⁺, [Cu₃O₃]²⁺, более крупные кластеры) широко известны в медь-модифицированных цеолитах. По-видимому, такие частицы не могут быть ключевыми активными центрами в окислении CO, поскольку монометаллические катализаторы 2.6Cu/Z оказываются малоактивными (Раздел 4.1). Однако формирующиеся в присутствии церия смешанные медь-цериевые оксокаатионы [Cu_xCe_yO_z]ⁿ⁺ или гидроксокаатионы [Cu_xCe_yO_z(OH)_l]ⁿ⁺, вероятно, обладают более высокой активностью. В Главе 3 было показано, что смешанные кобальт-цериевые оксокаатионы ответственны за окисление CO на Co/Ce/ZSM-5. Сообщается также, что смешанные медно-алюминиевые оксокластеры, стабилизированные в каналах морденита, активны в окислении метана [111, 112].

Также можно сделать некоторые предположения о составе присутствующих в катализаторах медно-цериевых оксокаатионов. В случае 2.6Cu/10Ce/Z-30 представляется наиболее вероятным формирование центра, содержащего 2 атома церия и 1 атом меди, так как атомное отношение Cu/Ce составляет 0.6 (т.е. Ce/Cu близко к 2), а Ce/Al > 0.5. Предполагаемая схема формирования оксо/гидроксокаатионов показана на Рисунке 4.20.

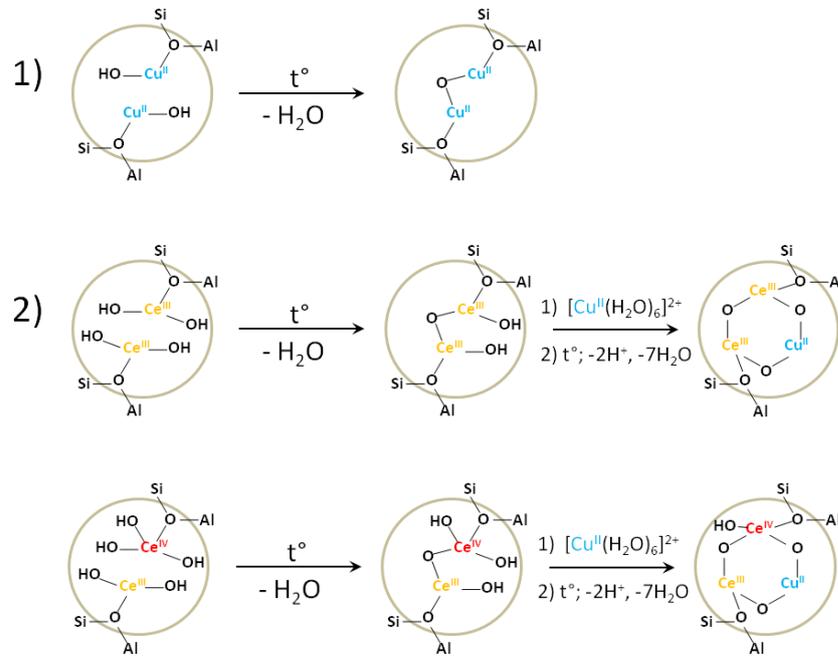


Рисунок 4.20. Формирование оксо/гидроксокатионов меди и церия при приготовлении катализаторов: 1 – $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$; 2 – $[\text{CuCe}_2\text{O}_3]^{2+}$ и $[\text{CuCe}_2\text{O}_3(\text{OH})]^{2+}$

По аналогии со схемой, показанной на Рисунке 4.20, можно также предположить формирование комплексов другого состава и нуклеарности. Данная схема может объяснить, почему порядок введения металлов играет такую важную роль при приготовлении катализаторов. При введении меди вначале (1 на Рисунке 4.20), как в 10Ce/2.6Cu/Z-30, позиции в цеолите оказываются заняты медью и остается меньше возможностей для формирования смешанных структур. Однако медь, введенная после церия (2 и 3 на Рисунке 4.20), может участвовать в формировании медно-цериевых оксокатионов. Действительно, относительная интенсивность низкочастотной полосы около 2120 см^{-1} , вклад в которую вносят в том числе смешанные оксокатионы, оказывается ниже в ИК-спектре CO, адсорбированного на образце 10Ce/2.6Cu/Z-30, приготовленном с обратным порядком введения металлов (Рисунок 4.16).

По данным ПЭМ (Рисунок 4.6, e) и РФЭС (Таблица 4.6), каркас цеолита типа Бета не способствует формированию оксидных частиц. Поверхностные содержания как церия, так и меди, определенные методом РФЭС в 2.6Cu/10Ce/B-38, оказываются значительно ниже по сравнению с аналогами на основе ZSM-5. С одной стороны, более широкие каналы цеолита Бета облегчают диффузию катионов металлов внутрь (см. Раздел 4.2.2), что мешает формированию частиц оксидов на внешней поверхности. С другой стороны, внутри каналов Бета не образуются и предложенные выше медно-

цериевые оксокатионы. Полоса в районе 2120 см^{-1} , соответствующая, в том числе, смешанным оксокатионам, практически отсутствует в ИК-спектре CO , адсорбированного на $2.6\text{Cu}/10\text{Ce}/\text{V}-38$ (Рисунок 4.16). Известно, что размер кластеров металлов, стабилизированных в цеолитах, зависит от диаметра каналов [105, 106]. По-видимому, 10-членные кольца в каркасе ZSM-5 хорошо подходят по размеру для стабилизации необходимых для катализа центров, а 12-членные кольца каркаса Бета оказываются слишком широкими. Возможно, в них формируются другие структуры, обладающие более низкой активностью в окислении CO .

На Рисунке 4.21 представлена гипотетическая схема возможного механизма окисления CO с участием смешанных медно-цериевых гидроксокатионов. В предложенной структуре возможен легкий переход между электронными состояниями меди; одновалентная медь является сильным адсорбционным центром для монооксида углерода. После адсорбции молекулы CO происходит перенос кислорода с образованием CO_2 , десорбция CO_2 и восполнение атома кислорода из газовой фазы.

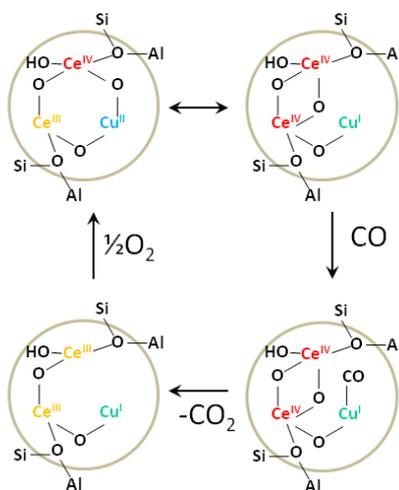


Рисунок 4.21. Гипотетическая схема механизма окисления CO с участием гидроксокатиона $[\text{CuCe}_2\text{O}_3(\text{OH})]^{2+}$.

Предложенная структура оксокатионных активных центров пока остается гипотезой, для проверки которой могут быть использованы как более сложные экспериментальные методы (например, EXAFS), так и квантово-химические расчеты.

Несмотря на некоторое сходство данных систем с кобальтсодержащими материалами $\text{Co}/\text{Ce}/\text{ZSM}-5$, описанными в Главе 3, мы видим заметные различия зависимости каталитических характеристик от состава. Это связано не только с различным составом и структурой ключевых оксокатионных центров, для

формирования которых требуется разное оптимальное соотношение металлов ($\text{Co/Ce} = 3$ и $\text{Cu/Ce} \approx 0.5$), но и разной природой частиц, ответственных за окисление водорода (катионы/оксокатионы кобальта и частично восстановленный CuO).

Полученные нами результаты по каталитической активности в полном окислении CO можно сравнить с данными других работ. Так, в работе [133] сообщается, что T_{50} составила 189°C для катализатора, содержащего 2% Cu и 2% Ce на ZSM-5 . В нашем случае, наиболее близкий по составу образец $2.6\text{Cu}/2\text{Ce}/\text{Z-55}$ превосходит его по активности: T_{50} составляет 136°C . Измеренная авторами работы [131] величина T_{50} для катализатора с 5.1% Cu , 15.7% Ce на цеолите 4A составила 127°C , в то время как наиболее активный катализатор, представленный в данной работе, позволяет достичь 50% конверсию CO при 83°C . Отметим, что для катализаторов на основе благородных металлов (Pd , Pt) температуры 50% конверсии CO находятся в диапазоне более высоких температур ($160 - 200^\circ\text{C}$) [119, 194, 195].

Интересно также сравнить эффективность полученных катализаторов в CO-PROX с системами на основе нанесенных оксидов на пористых носителях. Так, на CuO-CeO_2 (4.8 масс.% CuO , 18.9 масс.% CeO_2), нанесенном на SBA-15 , конверсия CO составила $\geq 99\%$ при 175°C [72]. Сообщается, что CuO-CeO_2 , нанесенный на легированный цирконием SBA-15 , позволил достичь 100% конверсии при $140-160^\circ\text{C}$, однако без циркония эффективность была ниже [196]. На наиболее эффективном катализаторе $2.6\text{Cu}/10\text{Ce}/\text{Z-30}$ (2.6 масс.% Cu , 10 масс.% Ce), полученном в данной работе, конверсия CO превышает 99.5% при $150 - 190^\circ\text{C}$. Таким образом, даже при меньшем содержании активных компонентов катализаторы на основе цеолита сопоставимы с другими нанесенными системами CuO-CeO_2 .

Итак, на каталитические характеристики медь-церий-модифицированных цеолитов в полном и селективном окислении CO влияют соотношение Cu/Ce и распределение металлов на внешней поверхности и внутри каналов, что, в свою очередь, зависит от структурного типа цеолита, содержания алюминия в каркасе, загрузки металлов и порядка их введения. Методами РФА, ПЭМ, РФЭС, электронной спектроскопии ДО, ИК-спектроскопии ДО адсорбированного CO и H_2 -ТПВ показано, что синергическое взаимодействие Cu и Ce происходит как на поверхности (появление Cu^+ , связанных с CeO_2), так и внутри каналов цеолита (образование смешанных оксо/гидрооксокатионов таких как $[\text{CuCe}_2\text{O}_3]^{2+}$ или $[\text{CuCe}_2\text{O}_3(\text{OH})]^{2+}$). Оба типа центров могут быть активны в

окисления CO. Соотношение Cu/Ce, близкое к 0.5, способствует формированию медно-цериевых оксокатионов в каналах цеолита, а при $\text{Cu/Ce} \geq 1$ более важную роль играют оксидные частицы на поверхности. Содержание алюминия по-разному влияет на активность катализаторов в зависимости от соотношения Cu/Ce. При $\text{Cu/Ce} < 1$ использование более низкокремнистого цеолита благоприятствует высокой стабильности и селективности в CO-PROX, поскольку в его каналах может образоваться больше смешанных оксокатионных центров. Для катализаторов с $\text{Cu/Ce} \geq 1$ увеличение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к повышению активности в реакциях окисления как CO, так и H_2 за счет образования большего количества оксидов. Цеолит структурного типа ZSM-5 способствует более высокой активности по сравнению с Бета. Присутствие фазы CuO приводит к побочным реакциям, снижая селективность и отрицательно влияя на стабильность катализаторов в CO-PROX. Выводы об активных центрах исследованных катализаторах схематически представлены на Рисунке 4.22.

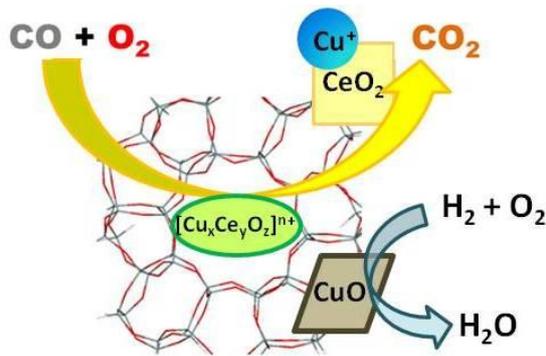


Рисунок 4.22. Активные центры медь-церий-модифицированного ZSM-5.

Таким образом, использование цеолита ZSM-5 с относительно низким соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ и оптимальным содержанием металла (2.6 масс.% Cu, 10 масс.% Ce, $\text{Cu/Ce} < 1$) позволяет сформировать достаточное количество необходимых активных центров и избежать образования CuO. На катализаторе оптимального состава 2.6Cu/10Ce/Z-30 в CO-PROX поддерживается конверсия CO около 100% при 150 – 190°C. Насколько нам известно, это первый пример использования медь-церий-модифицированных цеолитов в качестве эффективных катализаторов CO-PROX. Дальнейшее развитие данного подхода представляется перспективным для создания новых катализаторов окисления CO.

Заключение

Подводя итоги работы, стоит отметить, что поставленные задачи настоящего исследования выполнены. Синтезированные композиты различного состава на основе цеолитов ZSM-5 и Бета, модифицированных переходными металлами, являются активными катализаторами реакций CO-TOX и CO-PROX при 50 - 200°C. На основе исследований физико-химическими методами обнаружены различия природы и строения активных центров Co- и Cu-содержащих катализаторов. Выявлены взаимосвязи между составом и строением катализаторов, природой активных центров и их каталитическими характеристиками. На основании проведённого исследования можно сформулировать следующие основные **результаты работы и выводы**:

1. Полученные методом последовательной пропитки по влагоемкости Co-Ce- и Cu-Ce-модифицированные цеолиты ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 55, 80$) являются активными катализаторами окисления CO благодаря наличию синергизма металлов. Наиболее высокую активность демонстрируют катализаторы с соотношениями $\text{Co}:\text{Ce} \approx 3$ и $\text{Cu}:\text{Ce} \approx 0.5$.
2. Для Co/Ce/ZSM-5 более высокое содержание алюминия в каркасе цеолита увеличивает активность в окислении CO, но приводит к меньшей селективности и большей дезактивации в присутствии H_2 . Достижение оптимального баланса между высокой активностью и селективностью возможно при использовании цеолита с промежуточным значением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$.
3. С помощью методов низкотемпературной адсорбции азота, СЭМ, ПЭМ, РФЭС, электронной спектроскопии ДО, ИК-спектроскопии ДО адсорбированного CO, в т.ч. *in situ* при восстановительной термообработке в атмосфере CO показано, что ключевыми активными центрами Co-Ce-содержащих катализаторов на основе ZSM-5 являются стабилизированные в каналах цеолита оксокатионы, в т.ч. смешанные, содержащие Co^{+3} и Ce^{+3} .
4. Содержание алюминия в каркасе цеолита оказывает разное действие на каталитические характеристики систем Cu/Ce/ZSM-5. Активность катализаторов с $\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$ в CO-TOX и CO-PROX увеличивается с ростом отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, в то же время для катализаторов с $\text{Cu}/\text{Ce} < 1$ уменьшение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ способствует более высокой стабильности катализаторов и селективности окисления CO в присутствии водорода.

5. По данным ПЭМ, РФА, РФЭС, ЭСДО, ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО и Н₂-ТПВ, в Cu-Ce-содержащих катализаторах формируются два типа центров, вклад которых зависит от отношения Cu/Ce и SiO₂/Al₂O₃ цеолита. При Cu/Ce ≥ 1 ключевую роль играют ионы Cu⁺, связанные с частицами CeO₂ на поверхности, а при Cu/Ce < 1 и низком значении SiO₂/Al₂O₃ – смешанные медь-цериевые оксокатионы в каналах цеолита.
6. Cu-Ce-содержащие катализаторы на основе цеолита ZSM-5 проявляют более высокую активность в полном и селективном окислении СО по сравнению с катализаторами аналогичного состава на основе цеолита Beta. Более широкие каналы цеолита Beta в меньшей степени способствуют формированию активных центров обоих типов.
7. Цеолит ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 30), модифицированный медью (2.6 масс.%) и церием (10 масс.%) позволяет достичь > 99% конверсии СО в СО-PROX в диапазоне 150-190 °С.
8. Разные закономерности влияния соотношения металлов и содержания алюминия в цеолите на каталитические характеристики систем Co/Ce/ZSM-5 и Cu/Ce/ZSM-5 связаны с различным составом формирующихся оксокатионов и оксидных частиц.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейших исследований, направленных на разработку катализаторов окислительных процессов на основе цеолитов. В частности, дальнейшими шагами может быть рассмотрение кобальт-цериевых систем с увеличенным содержанием металлов, а также с добавками других компонентов, в частности, переходных металлов (марганец, цирконий, и т.д.). Поскольку результаты настоящей работы подтверждают важную роль оксокатионных активных центров, представляется целесообразным поиск способов направленного формирования таких центров в катализаторах. В частности, это может включать исследование широкого ряда цеолитов различных структурных типов и выбор цеолита с необходимой топологией каркаса. Данная задача может быть решена с использованием теоретических методов. Более подробное установление структуры активных центров и механизма реакции может быть осуществлено с привлечением как экспериментальных методов (например, EXAFS), так и квантово-химических расчетов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность своему научному руководителю – доценту, к.х.н., в.н.с. Шилиной Марине Ильиничне за внимание, помощь и поддержку в исследовательской работе, а также переданные опыт и знания.

Автор также выражает благодарность коллегам, помогавшим в получении и интерпретации результатов: Кротовой И.Н. – за участие в синтезе катализаторов, обсуждении результатов и подготовки публикаций, Удаловой О.В. – за проведение каталитических экспериментов, Бойченко А.Н. – за участие в получении предварительных результатов, Маслакову К.И. и Дворяку С.В. – за проведение исследований методами РФЭС и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, Новоторцеву Р.Ю. – за проведение исследований методом РФА, Максимову С.В. – за помощь в получении ПЭМ-изображений, Каплину И.Ю. – за проведение исследований методом термопрограммируемого восстановления (H_2 -ТПВ), Чумаковой Н.А. – за помощь в проведении исследований методом спектроскопии ЭПР, Тедеевой М.А. – за помощь в регистрации электронных спектров ДО.

Автор выражает благодарность всему коллективу лаборатории молекулярно-организованных каталитических систем химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Отдельные слова благодарности за помощь автор направляет студентам, выполнявшим курсовые работы под его руководством.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

Список литературы

1. Hussain I., Jalil A. A., Hamid M. Y. S., Hassan N. S. Recent advances in catalytic systems in the prism of physicochemical properties to remediate toxic CO pollutants: A state-of-the-art review //Chemosphere. 2021. V. 277. P. 130285.
2. Royer S., Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides //ChemCatChem. 2011. V. 3. №. 1. P. 24-65.
3. Dey S., Dhal G. C. Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations //Materials Science for Energy Technologies. 2020. V. 3. P. 6-24.
4. Kang M., Song M. W., Lee C. H. Catalytic carbon monoxide oxidation over $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ composite catalysts //Applied Catalysis A: General. 2003. V. 251. №. 1. P. 143-156.
5. Tkachenko O. P., Greish A. A., Kucherov A. V., Weston K. C., Tsybulevski A. M., Kustov L. M. Low-temperature CO oxidation by transition metal polycation exchanged low-silica faujasites //Applied Catalysis B: Environmental. 2015. V. 179. P. 521-529.
6. Jansson J., Palmqvist A. E., Fridell E., Skoglundh M., Österlund L., Thormählen P., Langer V. On the catalytic activity of Co_3O_4 in low-temperature CO oxidation //Journal of Catalysis. 2002. V. 211. №. 2. P. 387-397.
7. Thormählen P., Skoglundh M., Fridell E., Andersson B. Low-temperature CO oxidation over platinum and cobalt oxide catalysts //Journal of Catalysis. 1999. V. 188. №. 2. P. 300-310.
8. Freund H. J., Meijer G., Scheffler M., Schlögl R., Wolf M. CO oxidation as a prototypical reaction for heterogeneous processes //Angewandte Chemie International Edition. 2011. V. 50. №. 43. P. 10064-10094.
9. Cui X., Liu J., Yan X., Yang Y., Xiong B. Exploring reaction mechanism of CO oxidation over SrCoO_3 catalyst: A DFT study //Applied Surface Science. 2021. V. 570. P. 151234.
10. Gadgil M. M., Sasikala R., Kulshreshtha S. K. CO oxidation over Pd/SnO_2 catalyst //Journal of molecular catalysis. 1994. V. 87. №. 2-3. P. 297-309.
11. Jing P., Gong X., Liu B., Zhang J. Recent advances in synergistic effect promoted catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide //Catalysis Science & Technology. 2020. V. 10. №. 4. P. 919-934.
12. Oensan Z. I. Catalytic processes for clean hydrogen production from hydrocarbons //Turkish Journal of Chemistry. 2007. V. 31. №. 5. P. 531-550.

13. Lukashuk L., Föttinger K., Kolar E., Rameshan C., Teschner D., Hävecker M., Knop-Gericke A., Yigit N., Li H., McDermott E., Stöger-Pollach M., Rupprechter G. Operando XAS and NAP-XPS studies of preferential CO oxidation on Co_3O_4 and $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ catalysts // *Journal of Catalysis*. 2016. V. 344. P. 1-15.
14. Guo Q., Chen S., Liu Y., Wang Y. Stability of Co–Ce–Mn mixed-oxide catalysts for CO preferential oxidation in H_2 -rich gases // *Chemical Engineering Journal*. 2010. V. 165. №. 3. P. 846-850.
15. Nikolaev S. A., Golubina E. V., Shilina M. I. The effect of H_2 treatment at 423–573 K on the structure and synergistic activity of Pd–Cu alloy catalysts for low-temperature CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 208. P. 116-127.
16. Liu X., Wang A., Wang X., Mou C. Y., Zhang T. Au–Cu alloy nanoparticles confined in SBA-15 as a highly efficient catalyst for CO oxidation // *Chemical communications*. 2008. №. 27. P. 3187-3189.
17. Zhang Y., Cattrall R. W., McKelvie I. D., Kolev S. D. Gold, an alternative to platinum group metals in automobile catalytic converters // *Gold Bulletin*. 2011. V. 44. №. 3. P. 145-153.
18. Liu K., Wang A., Zhang T. Recent advances in preferential oxidation of CO reaction over platinum group metal catalysts // *ACS catalysis*. 2012. V. 2. №. 6. P. 1165-1178.
19. Потёмкин Д.И., Конищева М.В., Задесенец А.В., Снытников П.В., Филатов Е.Ю., Коренев Р.В., Собянин В.А. Биметаллический катализатор $\text{Pt}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{SiO}_2$: приготовление, структура и свойства в реакции избирательного окисления CO // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 4. С. 499.
20. Zlotea C., Oumellal Y., Provost K., Morfin F., Piccolo L. Role of hydrogen absorption in supported Pd nanocatalysts during CO-PROX: Insights from operando X-ray absorption spectroscopy // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 237. P. 1059-1065.
21. Pereira J. M., Ciotti L., Vaz J. M., Spinacé E. V. Preparation of Au/TiO₂ catalyst by a liquid-phase reduction method for preferential oxidation of carbon monoxide in a hydrogen rich-stream (CO-PROX reaction) // *Materials Research*. 2017. V. 21.
22. Atalik B., Uner D. Structure sensitivity of selective CO oxidation over $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Journal of Catalysis*. 2006. V. 241. №. 2. P. 268-275.

23. Han Y. F., Kahlich M. J., Kinne M., Behm R. J. Kinetic study of selective CO oxidation in H₂-rich gas on a Ru/ γ -Al₂O₃ catalyst //Physical Chemistry Chemical Physics. 2002. V. 4. №. 2. P. 389-397.
24. Oran U., Uner D. Mechanisms of CO oxidation reaction and effect of chlorine ions on the CO oxidation reaction over Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts //Applied Catalysis B: Environmental. 2004. V. 54. №. 3. P. 183-191.
25. Pozdnyakova O., Teschner D., Wootsch A., Kröhnert J., Sauer H., Toth L., Jentoft F.C., Knop-Gericke A., Paál Z., Schlögl R. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions //Journal of Catalysis. 2006. V. 237. №. 1. P. 1-16.
26. Pozdnyakova O., Teschner D., Wootsch A., Kröhnert J., Sauer H., Toth L., Jentoft F.C., Knop-Gericke A., Paál Z., Schlögl R. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO₂ under reaction conditions, suggested reaction mechanism //Journal of Catalysis. 2006. V. 237. №. 1. P. 17-28.
27. Ilieva L., Petrova P., Pantaleo G., Zanella R., Sobczak J. W., Lisowski W, Kaszkur Z., Munteanu G., Yordanova I., Liotta L.F., Venezia A.M., Tabakova T. Alumina supported Au/Y-doped ceria catalysts for pure hydrogen production via PROX //international journal of hydrogen energy. 2019. V. 44. №. 1. P. 233-245.
28. Leal G. B., Ciotti L., Watacabe B. N., da Silva D. C. L., Antoniassi R. M., Silva J. C. M., Linardi M., Guidici R., Vaz J.M., Spinacé E. V. Preparation of Au/TiO₂ by a facile method at room temperature for the CO preferential oxidation reaction //Catalysis Communications. 2018. V. 116. P. 38-42.
29. Li S., Zhu H., Qin Z., Zhang Y., Wang G., Wu Z., Fan W., Wang J. Catalytic performance of gold supported on Mn, Fe and Ni doped ceria in the preferential oxidation of CO in H₂-rich stream //Catalysts. 2018. V. 8. №. 10. P. 469.
30. Corberán V. C., Rives V., Stathopoulos V. Recent applications of nanometal oxide catalysts in oxidation reactions //Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy. Elsevier, 2019. P. 227-293.
31. Li P., Chen X., Li Y., Schwank J. W. A review on oxygen storage capacity of CeO₂-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control //Catalysis Today. 2019. V. 327. P. 90-115.

32. Kim H. J., Jang M. G., Shin D., Han J. W. Design of Ceria Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation //ChemCatChem. 2020. V. 12. №. 1. P. 11-26.
33. Li Y., Shen W. Morphology-dependent nanocatalysts: rod-shaped oxides //Chemical Society Reviews. 2014. V. 43. №. 5. P. 1543-1574.
34. Polychronopoulou K., Zedan A. F., Katsiotis M. S., Baker M. A., AlKhoori A. A., AlQaradawi S. Y., Hinder S.J., AlHassan S. Rapid microwave assisted sol-gel synthesis of CeO₂ and Ce_xSm_{1-x}O₂ nanoparticle catalysts for CO oxidation //Molecular Catalysis. 2017. V. 428. P. 41-55.
35. Tang C-W., Wang C-B., Chien S-H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS // Thermochemica Acta. 2008. V.473. P.68-73.
36. Xu X.-L., Yang E., Li J.-Q., Chen W.-K. A DFT study of CO catalytic oxidation by N₂O or O₂ on the Co₃O₄(110) surface. // ChemCatChem. 2009.V.1. P.384 –392.
37. Pollard M. J., Weinstock B. A., Bitterwolf T. E., Griffiths P. R., Newbery A. P., Paine III J. B. A mechanistic study of the low-temperature conversion of carbon monoxide to carbon dioxide over a cobalt oxide catalyst // Journal of catalysis. 2008, V. 254, P. 218 – 225.
38. Sadykov V. A., Tikhov S. F., Tsybulya S. V., Kryukova G. N., Veniaminov S. A., Kolomiichuk V. N., Bulgakov N. N., Paukshtis E. A., Ivanov V. P., Koshcheev S. V., Zaikovskii V. I., Isupova L. A., Burgina L. B. Role of defect structure in structural sensitivity of the oxidation reactions catalyzed by dispersed transition metal oxides //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2000. V. 158. №. 1. P. 361-365.
39. Cunningham D. A. H., Kobayashi T., Kamijo N., Haruta M. Influence of dry operating conditions: observation of oscillations and low temperature CO oxidation over Co₃O₄ and Au/Co₃O₄ catalysts //Catalysis letters. 1994. V. 25. №. 3. P. 257-264.
40. Marbán G., López I., Valdés-Solís T., Fuertes A. B. Highly active structured catalyst made up of mesoporous Co₃O₄ nanowires supported on a metal wire mesh for the preferential oxidation of CO //International journal of hydrogen energy. 2008. V. 33. №. 22. P. 6687-6695.
41. Choi Y. I., Yoon H. J., Kim S. K., Sohn Y. Crystal-facet dependent CO oxidation, preferential oxidation of CO in H₂-rich, water-gas shift reactions, and supercapacitor application over Co₃O₄ nanostructures //Applied Catalysis A: General. 2016. V. 519. P. 56-67.

42. Zhang Q., Liu X., Fan W., Wang Y. Manganese-promoted cobalt oxide as efficient and stable non-noble metal catalyst for preferential oxidation of CO in H₂ stream //Applied Catalysis B: Environmental. 2011. V. 102. №. 1-2. P. 207-214.
43. Liu C., Gong L, Lu M, Sun T, Dai R, Liu Q, Huang X, Liu G., Huang Z. The solid-state-grinding synthesis of manganese-modified cobalt oxides and application in the low-temperature CO preferential oxidation in H₂-rich gases //Catalysis Surveys from Asia. 2017. V. 21. №. 4. P. 175-184.
44. Woods M. P., Gawade P., Tan B., Ozkan U. S. Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO₂ nanoparticles //Applied Catalysis B: Environmental. 2010. V. 97. №. 1-2. P. 28-35.
45. Bao T., Zhao Z., Dai Y., Lin X., Jin R., Wang G., Muhammad T. Supported Co₃O₄-CeO₂ catalysts on modified activated carbon for CO preferential oxidation in H₂-rich gases //Applied Catalysis B: Environmental. 2012. V. 119. P. 62-73.
46. Gu C., Li Y., Mo Y., Lan J., Jiang Y., Feng S. Rod-like and mushroom-like Co₃O₄-CeO₂ catalysts derived from Ce-1, 3, 5-benzene tricarboxylic acid for CO preferential oxidation: Effects of compositions and morphology //Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2020. V. 129. №. 1. P. 135-151.
47. Guo Q., Liu Y. MnO_x modified Co₃O₄-CeO₂ catalysts for the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases //Applied Catalysis B: Environmental. 2008. V. 82. №. 1-2. P. 19-26.
48. Zhao Z., Jin R., Bao T., Yang H., Lin X., Wang G. Mesoporous Ce_xMn_{1-x}O₂ composites as novel alternative carriers of supported Co₃O₄ catalysts for CO preferential oxidation in H₂ stream //international journal of hydrogen energy. 2012. V. 37. №. 6. P. 4774-4786.
49. Zhao Z., Lin X., Jin R., Wang G., Muhammad T. (2012). MO_x (M= Mn, Fe, Ni or Cr) improved supported Co₃O₄ catalysts on ceria-zirconia nanoparticulate for CO preferential oxidation in H₂-rich gases //Applied Catalysis B: Environmental. 2012. V. 115. P. 53-62.
50. Gómez L. E., Miró E. E., Boix A. V. Spectroscopic characterization of Mn-Co-Ce mixed oxides, active catalysts for COPROX reaction //International journal of hydrogen energy. 2013. V. 38. №. 14. P. 5645-5654.
51. Zhao Z., Li Y., Bao T., Wang G., Muhammad T. Hierarchically nanoporous Co-Mn-O/FeO_x as a high performance catalyst for CO preferential oxidation in H₂-rich stream //Catalysis Communications. 2014. V. 46. P. 28-31.

52. Yao Y. F. Y., Kummer J. T. A study of high temperature treated supported metal oxide catalysts //Journal of Catalysis. 1977. V. 46. №. 3. P. 388-401.
53. Yao Y. F. Y. The oxidation of CO and C₂H₄ over metal oxides: V. SO₂ effects //Journal of Catalysis. 1975. V. 39. №. 1. P. 104-114.
54. Lykaki M., Pachatouridou E., Carabineiro S.A.C., Iliopoulou E., Andriopoulou C., Kallithrakas-Kontos N., Boghosian S., Konsolakis M. Ceria nanoparticles shape effects on the structural defects and surface chemistry: Implications in CO oxidation by Cu/CeO₂ catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 230. P. 18-28.
55. Shang H., Zhang X., Xu J., Han Y. Effects of preparation methods on the activity of CuO/CeO₂ catalysts for CO oxidation //Frontiers of Chemical Science and Engineering. 2017. V. 11. №. 4. P. 603-612.
56. Liu Y., Mao D., Yu J., Zheng Y., Guo X. Facile preparation of highly active and stable CuO–CeO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation via a direct solvothermal method //Catalysis Science & Technology. 2020. V. 10. №. 24. P. 8383-8395.
57. Gao Y., Zhang Z., Li Z., Huang W. Understanding morphology-dependent CuO_x-CeO₂ interactions from the very beginning //Chinese Journal of Catalysis. 2020. V. 41. №. 6. P. 1006-1016.
58. Cam T. S., Omarov S. O., Chebanenko M. I., Sklyarova A. S., Nevedomskiy V. N., Popkov V. I. One step closer to the low-temperature CO oxidation over non-noble CuO/CeO₂ nanocatalyst: The effect of CuO loading //Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. №. 4. P. 105373.
59. Park E., Lee D., Lee H. Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream // Catalysis Today. 2009. V. 139. P. 280–290.
60. Corberán V. C., Rives V., Stathopoulos V. Recent applications of nanometal oxide catalysts in oxidation reactions //Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy. – Elsevier, 2019. – P. 227-293
61. Konsolakis M., Lykaki M. Recent advances on the rational design of non-precious metal oxide catalysts exemplified by CuO_x/CeO₂ binary system: Implications of size, shape and electronic effects on intrinsic reactivity and metal-support interactions // Catalysts. 2020. V.10. №2. P.160.

62. Gong X., Liu B., Kang B., Xu G., Wang Q., Jia C., Zhang J. Boosting Cu-Ce interaction in $\text{Cu}_x\text{O}/\text{CeO}_2$ nanocube catalysts for enhanced catalytic performance of preferential oxidation of CO in H_2 -rich gases // *Molecular Catalysis*. 2017. V. 436. P. 90-99.
63. Guo X., Zhou R. Identification of the nano/micro structure of $\text{CeO}_2(\text{rod})$ and the essential role of interfacial copper-ceria interaction in $\text{CuCe}(\text{rod})$ for selective oxidation of CO in H_2 -rich streams // *Journal of Power Sources*. 2017. V. 361. P. 39–53.
64. Qiu Z., Guo X., Mao J., Zhou R. New insights into the relationship between Cu–Ce interaction and reactive Cu species in $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. V.48. P. 32420–32433.
65. Gamarra D., Munuera G., Hungría A.B., Fernández-García M., Conesa J.C., Midgley P.A., Wang X.Q., Hanson J.C., Rodríguez J.A., Martínez-Arias A. Structure-activity relationship in nanostructured copper-ceria-based preferential CO oxidation catalysts // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V.111 P. 11026–11038.
66. Martínez-Arias A., Gamarra D., Fernandez-García M., Hornes A., Bera P., Koppány Z., Schay Z. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts // *Catalysis Today*. 2009. V.143. P. 211–217.
67. Di Benedetto A., Landi G., Lisi L. Improved CO-PROX performance of CuO/CeO_2 catalysts by using nanometric ceria as support // *Catalysts*. 2018. V. 8 №5. P. 209
68. Xu C., Li S., Zhang Y., Li Y., Zhou J., Qin G. Synthesis of $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$ catalyst with high-density interfaces for selective oxidation of CO in H_2 -rich stream // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. №. 8. P. 4156-4166.
69. Davó-Quñonero A., Bailón-García E., López-Rodríguez S., Juan-Juan J., Lozano-Castelló D., García-Melchor M., Herrera F. C., Pellegrin E., Escudero C., Bueno-López A. Insights into the oxygen vacancy filling mechanism in CuO/CeO_2 catalysts: a key step toward high selectivity in preferential CO oxidation // *ACS Catalysis*. 2020. V.10. P. 6532–6545.
70. Cruz A., Assaf E., Gomes J., Assaf J. Active copper species of co-precipitated copper-ceria catalysts in the CO-PROX reaction: An in situ XANES and DRIFTS study // *Catalysis Today*. 2021. V.381. P. 42–49.
71. Tiscornia I. S., Lacoste A. M., Gómez L. E., Boix A. V. $\text{CuO-CeO}_2/\text{SiO}_2$ coating on ceramic monolith: Effect of the nature of the catalyst support on CO preferential oxidation

- in a H₂-rich stream //International Journal of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. №. 11. P. 6636-6650.
72. Tiscornia I. S., Lacoste A. M., Bonne M., Lebeau B., Boix A. V. CuO-CeO₂ catalysts based on SBA-15 and SBA-16 for COPrOx. Influence of oxides concentration, incorporation method and support structure //Catalysis Today. 2022. V. 394. P. 325-335.
73. Abed H., Mosrati J., Abdel-Mageed A.M., Cisneros S., Vuong T.H., Rockstroh N., Bartling S., Wohlrab S., Bruckner A., Rabeah J. Preferential CO Oxidation on a Highly Active Cu Single Atom Catalyst Supported by Ce-TiO_x // ChemCatChem. 2022. V.14. e202200923.
74. Бушуев Ю. Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2011. 104 С.
75. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига. 2004, С. 251-262.
76. Kokotailo G. T. et al. Structure of synthetic zeolite ZSM-5 //Nature. 1978. V. 272. №. 5652. P. 437-438.
77. Colin S., Cundy P., Cox A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. // Microporous and Mesoporous Materials. 2005. V. 82. P. 1-78.
78. Kosinov N., Liu C., Hensen E.J.M., Pidko E.A. Engineering of Transition Metal Catalysts Confined in Zeolites // Chemistry of Materials. 2018. V. 30. P.3177 – 3198.
79. Dědeček J., Kaucký D., Wichterlová B., Gonsiorová O. Co²⁺ ions as probes of Al distribution in the framework of zeolites. ZSM-5 study //Physical Chemistry Chemical Physics. 2002. V. 4. №. 21. P. 5406-5413.
80. Dědeček J., Čapek L., Kaucký D., Sobalík Z., Wichterlova B. Siting and distribution of the Co ions in beta zeolite: a UV-Vis-NIR and FTIR study //Journal of Catalysis. 2002. V. 211. №. 1. P. 198-207.
81. Drozdová L., Prins R., Dědeček J., Sobalík Z., Wichterlová B. Bonding of Co Ions in ZSM-5, Ferrierite, and Mordenite: An X-ray Absorption, UV- Vis, and IR Study //The Journal of Physical Chemistry B. 2002. V. 106. №. 9. P. 2240-2248.
82. Dědeček J., Sobalík Z., Wichterlová B. Siting and distribution of framework aluminium atoms in silicon-rich zeolites and impact on catalysis //Catalysis Reviews. 2012. V. 54. №. 2. P. 135-223.

83. Čapek L., Dědeček J., Sazama P., Wichterlová B. The decisive role of the distribution of Al in the framework of beta zeolites on the structure and activity of Co ion species in propane–SCR–NO_x in the presence of water vapour //Journal of Catalysis. 2010. V. 272. №. 1. P. 44-54.
84. Sazama P., Mokrzycki L., Wichterlova B., Vondrova A., Pilar R., Dedecek J., Sklenak S., Tabor E. Unprecedented propane–SCR–NO_x activity over template-free synthesized Al-rich Co-BEA* zeolite //Journal of Catalysis. 2015. V. 332. P. 201-211.
85. Chupin C., Van Veen A. C., Konduru M., Després J., Mirodatos C. Identity and location of active species for NO reduction by CH₄ over Co-ZSM-5 //Journal of catalysis. 2006. V. 241. №. 1. P. 103-114.
86. Lónyi F., Solt H. E., Pászti Z., Valyon J. Mechanism of NO-SCR by methane over Co, H-ZSM-5 and Co, H-mordenite catalysts //Applied Catalysis B: Environmental. 2014. V. 150. P. 218-229.
87. Bellmann A., Atia H., Bentrup U., Brückner A. Mechanism of the selective reduction of NO_x by methane over Co-ZSM-5 //Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 230. P. 184-193.
88. Charrad R., Solt H. E., Domján A., Ayari F., Mhamdi M., Valyon J., Lónyi F. Selective catalytic reduction of NO by methane over Co, H-SSZ-13 catalysts: Types and catalytic functions of active Co sites //Journal of catalysis. 2020. V. 385. P. 87-102.
89. Gutierrez L., Lombardo E. A. Steam resistant CoLa-mordenite catalysts for the SCR of NO_x with CH₄ //Applied Catalysis A: General. 2009. V. 360. №. 2. P. 107-119.
90. Pietrzyk P., Dujardin C., Góra-Marek K., Granger P., Sojka Z. Spectroscopic IR, EPR, and operando DRIFT insights into surface reaction pathways of selective reduction of NO by propene over the Co–BEA zeolite //Physical Chemistry Chemical Physics. 2012. V. 14. №. 7. P. 2203-2215. *91
91. Fan C., Wu Z., Li Z., Qin Z., Zhu H., Dong M., Wang J., Fan W. Controllable preparation of ultrafine Co₃O₄ nanoparticles on H-ZSM-5 with superior catalytic performance in lean methane combustion // Fuel. 2023. V. 334. P. 126815.
92. Velinova R., Grahovski B., Kolev H., Ivanov G., Todorova S., Naydenov A. Reaction kinetics and mechanism of the catalytic oxidation of propane over Co–ZSM-5 zeolites // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. P. 1-21.

93. Beznis N.V., Van Laak A.N., Weckhuysen B.M., Bitter J.H. Oxidation of methane to methanol and formaldehyde over Co-ZSM-5 molecular sieves: Tuning the reactivity and selectivity by alkaline and acid treatments of the zeolite ZSM-5 agglomerates. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. V. 138. №. 1-3. P. 176-183.
94. da Costa-Serra J. F., Cerdá-Moreno C., Chica A. Zeolite-supported Ni catalysts for CO₂ methanation: effect of zeolite structure and Si/Al ratio // *Applied Sciences*. 2020. V. 10. №. 15. P. 5131.
95. Mahyuddin M.H., Shiota Y., Yoshizawa K. Methane selective oxidation to methanol by metal-exchanged zeolites: a review of active sites and their reactivity // *Catalysis Science & Technology*. 2019. V. 9. №. 8. P. 1744-1768.
96. Mahyuddin M., Shiota Y., Staykov A., Yoshizawa K. Theoretical overview of methane hydroxylation by copper-oxygen species in enzymatic and zeolitic catalysts // *Accounts of Chemical Research*. 2018. V. 51. №. 10. P. 2382-2390.
97. Snyder B., Bols M., Schoonheydt R., Sels B., Solomon E. Iron and copper active sites in zeolites and their correlation to metalloenzymes // *Chemical reviews*. 2017. V. 118. №. 5. P. 2718-2768.
98. Sainz-Vidal A., Balmaseda J., Lartundo-Rojas L., Reguera E. Preparation of Cu-mordenite by ionic exchange reaction under milling: A favorable route to form the mono-(μ -oxo) dicopper active species // *Microporous and mesoporous materials*. 2014. V. 185. P. 113-120.
99. Vanelderen P., Snyder B. E., Tsai M. L., Hadt R. G., Vancauwenbergh J., Coussens O., Schoonheydt R.A., Sels B.F., Solomon E.I. Spectroscopic definition of the copper active sites in mordenite: selective methane oxidation // *Journal of the American Chemical Society*. 2015. V. 137. №. 19. P. 6383-6392.
100. Vogiatzis K., Li G., Hensen E., Gagliardi L., Pidko E. Electronic structure of the $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ cluster in mordenite zeolite and its effects on the methane to methanol oxidation // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. V. 121. №. 40. P. 22295-22302.
101. Ikuno T., Grundner S., Jentys A., Li G., Pidko E., Fulton J., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.A. Formation of active Cu-oxo clusters for methane oxidation in Cu-exchanged mordenite // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. V. 123. №. 14. P. 8759-8769.
102. Grundner S., Markovits M. A., Li G., Tromp M., Pidko E. A., Hensen E. J., Jentys A., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.A. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in

- mordenite for selective conversion of methane to methanol //Nature communications. 2015. V. 6. №. 1. P. 1-9.
103. Li G., Vassilev P., Sanchez-Sanchez M., Lercher J. A., Hensen E. J., Pidko E. A. Stability and reactivity of copper oxo-clusters in ZSM-5 zeolite for selective methane oxidation to methanol //Journal of Catalysis. 2016. V. 338. P. 305-312.
104. Palagin D., Knorpp A., Pinar A., Ranocchiari M., van Bokhoven J. Assessing the relative stability of copper oxide clusters as active sites of a CuMOR zeolite for methane to methanol conversion: size matters? //Nanoscale. 2017. V. 9. №. 3. P. 1144-1153.
105. Palagin D., Sushkevich V., Knorpp A., Ranocchiari M., van Bokhoven J. Mapping vibrational spectra to the structures of copper species in zeolites based on calculated stretching frequencies of adsorbed nitrogen and carbon monoxides // The Journal of Physical Chemistry C. 2021. V.125. №22. P.12094–12106.
106. Artsiusheuski M., Safonova O., Palagin D., van Bokhoven J., Sushkevich V. Structural Evolution of Copper-Oxo Sites in Zeolites upon the Reaction with Methane Investigated by Means of Cu K-edge X-ray Absorption Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry C. 2023. V. 127. P. 9603–9615.
107. Pidko E. A., Hensen E. J. M., Van Santen R. A. Self-organization of extraframework cations in zeolites //Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2012. V. 468. №. 2143. P. 2070-2086.
108. Rane N., Overweg A. R., Kazansky V. B., Van Santen R. A., Hensen E. J. M. Characterization and reactivity of Ga^+ and GaO^+ cations in zeolite ZSM-5 //Journal of Catalysis. 2006. V. 239. №. 2. P. 478-485.
109. Li J., Zeng P., Zhao L., Ren S., Guo Q., Zhao H., Wang B., Liu H., Pang X., Gao X., Shen B. Tuning of acidity in CeY catalytic cracking catalysts by controlling the migration of Ce in the ion exchange step through valence changes //Journal of Catalysis. 2015. V. 329. P. 441-448.
110. Kim C. W., Kang H. C., Heo N. H., Seff K. Encapsulating Photoluminescent Materials in Zeolites. II. Crystal Structure of Fully Dehydrated $\text{Ce}_{21}\text{H}_{46}\text{O}_{18}\text{-Y}$ ($\text{Si}/\text{Al}=1.69$) Containing $\text{Ce}_4\text{O}_4^{4+}$, CeOH^{2+} , Ce^{3+} , and H^+ //The Journal of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. №. 43. P. 24501-24511.
111. Lee I., Lee M., Tao L., Ikuno T., Khare R., Jentys A., Huthwelker T., Borca C., Kalinko A., Gutiérrez O., Govind N., Fulton J., Hu J., Glezakou V.-A., Rousseau R., Sanchez-

- Sanchez M., Lercher J. Activity of Cu–Al–Oxo Extra-Framework Clusters for Selective Methane Oxidation on Cu-Exchanged Zeolites // *JACS Au*. 2021. V.1. №9. P. 1412–1421.
112. Tao L., Khramenkova E., Lee I., Ikuno T., Khare R., Jentys A., Fulton J., Kolganov A., Pidko E., Sanchez-Sanchez M., Lercher J. Speciation and Reactivity Control of Cu-Oxo Clusters via Extraframework Al in Mordenite for Methane Oxidation // *Journal of the American Chemical Society*. 2023. V. 145. P. 17710–17719.
113. Wang G., Huang L., Chen W., Zhou J., Zheng A. Rationally designing mixed Cu–(μ -O)–M (M= Cu, Ag, Zn, Au) centers over zeolite materials with high catalytic activity towards methane activation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. V. 20. №. 41. P. 26522-26531.
114. Carja G., Delahay G., Signorile C., Coq B. Fe–Ce–ZSM-5 a new catalyst of outstanding properties in the selective catalytic reduction of NO with NH₃ // *Chemical communications*. 2004. №. 12. P. 1404-1405.
115. Kolobova E., Pestryakov, A., Mamontov, G., Kotolevich, Y., Bogdanchikova, N., Farias M., Vosmerikov A., Vosmerikova L., Corberan V. C. Low-temperature CO oxidation on Ag/ZSM-5 catalysts: Influence of Si/Al ratio and redox pretreatments on formation of silver active sites // *Fuel*. 2017. V. 188. P. 121-131.
116. Chen J.H., Lin J.N., Kang Y.M., Yu W.Y., Kuo C.N., Wan B.Z. Preparation of nano-gold in zeolites for CO oxidation: Effects of structures and number of ion exchange sites of zeolites // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 291. №. 1-2. P. 162-169.
117. Tesana S., Kennedy J.V., Yip A.C., Golovko V.B. In Situ Incorporation of Atomically Precise Au Nanoclusters within Zeolites for Ambient Temperature CO Oxidation // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. №. 24. P. 3120.
118. Zepeda T. A., Solís-García A., Acuña O.J., Fierro-Gonzalez J.C., Simakov A., Petranovskii V., Herrera O.R. One-pot synthesis of stable cationic gold species highly active in the CO oxidation confined into mordenite-like zeolite // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023. V. 334. P. 122855.
119. Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н., Маслаков К.И., Удалова О.В., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Шилина М.И. Цеолиты ZSM-5 и ВЕА, модифицированные наночастицами палладия методом лазерного электродиспергирования. Строение и каталитическая активность в окислении СО и СН₄ // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2022. № 6. С. 1179-1193.

120. Han W., Tang Z., Zhang P., Lu G. Study of one step synthesis of rare earth zeolite (Ln–ZSM-5) and application for low temperature co catalytic oxidation // *Catalysis Surveys from Asia*. 2013. V. 17. P. 147-155.
121. Han W., Zhang P., Tang Z., Lu G. Low temperature CO oxidation over Pd–Ce catalysts supported on ZSM-5 zeolites // *Process Safety and Environmental Protection*. 2014. V. 92. №. 6. P. 822-827.
122. Navlani-García M., Miguel-García I., Berenguer-Murcia Á., Lozano-Castelló D., Cazorla-Amorós D., Yamashita H. Pd/zeolite-based catalysts for the preferential CO oxidation reaction: ion-exchange, Si/Al and structure effect // *Catalysis Science & Technology*. 2016. V. 6. №. 8. P. 2623-2632.
123. Tian X., Shan Y., Zhang J., Yan Z., Sun Y., Ding W., Yu Y. The study of Pt/zeolites for CO oxidation: Effects of skeleton structure and Si/Al ratio // *Catalysis Communications*. 2023. V. 178. P. 106679.
124. Шилина М.И., Кротова И.Н., Максимов С.В., Маслаков К.И., Николаев С.А., Удалова О.В., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Ростовщикова Т.Н. Полное и селективное окисление СО на цеолитах Pt-HZSM-5 с низким содержанием платины, введенной методом лазерного электродиспергирования // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2023. т. 72. № 7. с.1518-1532.
125. Shilina M., Krotova I., Nikolaev S., Gurevich S., Yavsin D., Udalova O., Rostovshchikova T. Highly Effective Pt-Co/ZSM-5 Catalysts with Low Pt Loading for Preferential CO Oxidation in H₂-Rich Mixture // *Hydrogen*. 2023. V. 4. №1. P. 154-173.
126. Kritchayanon N., Thanabodeekij N., Jitkarnka S., Jamieson A.M., Wongkasemjit S. Synthesis of Fe-loaded MFI zeolite using silatrane as precursor and its CO activity // *Applied organometallic chemistry*. 2006. V. 20. №. 2. P. 155-160.
127. Starokon E. V., Vedyagin A.A., Pirutko L.V., Mishakov I.V. Oxidation of CO and hydrocarbons with molecular oxygen over Fe–ZSM-5 zeolite // *Journal of Porous Materials*. 2015. V.22. P. 521-527.
128. Hnat I., Kocemba I., Rynkowski J., Onfroy T., Dzwigaj S. Influence of the state of iron on CO oxidation on FeSiBEA zeolite catalysts // *Catalysis today*. 2011. V. 176. №. 1. P. 229-233.

129. Kocemba I., Rynkowski J., Gurgul J., Socha R.P., Łątka K., Krafft J.M., Dzwigaj S. Nature of the active sites in CO oxidation on FeSiBEA zeolites // *Applied Catalysis A: General*. 2016. V. 519. P. 16-26.
130. Oleksenko L.P., Kuz'mich I.V., Yatsimirskii V.K., Zub, V.Y. Effect of Preparation Conditions of Zeolites Cu/ZSM-5 and Cu/Erionite on Their Catalytic Activity in Co Oxidation // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2000. V. 36. P. 274-279.
131. Zhang D., Zhang H., Yan Y. Catalytic activity of copper-ceria catalysts supported on different zeolites for CO oxidation // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2016. V. 33. №. 6. P. 1846-1854.
132. Zhang D., Zhang H., Yan Y. Copper-ceria catalysts supported on NaX zeolite for CO oxidation // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. V. 243 P.193-200.
133. Bin F., Wei X., Li B., San Hui K. Self-sustained combustion of carbon monoxide promoted by the Cu-Ce/ZSM-5 catalyst in CO/O₂/N₂ atmosphere // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 162. P. 282-288.
134. Zhao R., Hao Q., Bin F., Kang R., Dou B. Influence of Ce/Zr ratio on the synergistic effect over CuCe_{1-x}Zr_xO_y/ZSM-5 catalysts for the self-sustained combustion of carbon monoxide // *Combustion Science and Technology*. 2017. V. 189. №. 8. P. 1394-1415.
135. Pérez N. C., Miró E. E., Zamaro J. M. Microreactors based on CuO–CeO₂/zeolite films synthesized onto brass microgrids for the oxidation of CO // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. V. 129. P. 416-425.
136. Qi G., Xu J., Su J., Chen J., Wang X., Deng F. Low-temperature reactivity of Zn⁺ ions confined in ZSM-5 zeolite toward carbon monoxide oxidation: insight from in situ DRIFT and ESR spectroscopy // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. V. 135. №. 18. P. 6762-6765.
137. Otto T., Zones S.I., Hong Y., Iglesia E. Synthesis of highly dispersed cobalt oxide clusters encapsulated within LTA zeolites // *Journal of catalysis*. 2017. V. 356. P. 173-185.
138. Shilina M. I., Rostovshchikova T. N., Nikolaev S. A., Udalova O. V. Polynuclear Co-oxo cations in the catalytic oxidation of CO on Co-modified ZSM-5 zeolites // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. V. 223. P. 287-298.
139. Abramoff M. D., Magalhães P. J., Ram S. J. Image processing with ImageJ // *Biophotonics international*. 2004. V. 11. №. 7. P. 36-42.

140. Shilina M. I., Vasilevskii G. Y., Rostovshchikova T. N., Murzin V. Y. Unusual coordination state of cobalt ions in zeolites modified by aluminum chloride //Dalton Transactions. 2015. V. 44. №. 29. P. 13282-13293.
141. Zhu Z., Lu G., Zhang Z., Guo Y., Guo Y., Wang Y. Highly active and stable $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ catalyst for propane oxidation: effect of the preparation method //ACS Catalysis. 2013. V. 3. №. 6. P. 1154-1164.
142. Wang T., Liu H., Zhang X., Guo Y., Zhang Y., Wang Y., Sun B. A plasma-assisted catalytic system for NO removal over CuCe/ZSM-5 catalysts at ambient temperature //Fuel Processing Technology. 2017. V. 158. P. 199-205.
143. Biesinger M. C., Lau L. W., Gerson A. R., Smart R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn //Applied surface science. 2010. V. 257. №. 3. P. 887-898.
144. Teterin Y. A., Teterin A. Y., Lebedev A. M., Utkin I. O. The XPS spectra of cerium compounds containing oxygen //Journal of electron spectroscopy and related phenomena. 1998. V. 88. P. 275-279.
145. Bêche E., Charvin P., Perarnau D., Abanades S., Flamant G. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide ($\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) //Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. 2008. V. 40. №. 3-4. P. 264-267.
146. Kaplin I., Lokteva E., Maslakov K., Tikhonov A., Kharlanov A., Fionov A., Kamaev A., Isaikina O., Maksimov S., Golubina E. Ceria-silica mesoporous catalysts for CO preferential oxidation in H_2 -rich stream: The effect of Ce:Si ratio and copper modification // Applied Surface Science. 2022. V. 594. P. 153473.
147. Shilina M.I., Udalova O.V., Krotova I.N., Ivanin I.A., Boichenko A.N. Oxidation of carbon monoxide on Co-Ce-modified ZSM-5 zeolites: impact of mixed oxo-species // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 2556 – 2568.
148. Иванин И.А., Кротова И.Н., Удалова О.В., Занавескин К.Л., Шилина М.И. Синергизм каталитического действия кобальта и церия в селективном окислении СО на модифицированных цеолитах Co/Ce/ZSM-5 // Кинетика и катализ. 2021. т. 62. №6. С. 757 – 772.

149. Brik Y., Kacimi M., Ziyad M., Bozon-Verduraz F. Titania-supported cobalt and cobalt–phosphorus catalysts: characterization and performances in ethane oxidative dehydrogenation // *Journal of catalysis*. 2001. V. 202. №. 1. P. 118-128.
150. Lever A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 480.
151. Nombre Mendes A., Zholobenko V.L., Thibault-Starzyk F., Da Costa P., Henriques C. On the enhancing effect of Ce in Pd-MOR catalysts for NO_x CH₄-SCR: A structure-reactivity study // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. V. 195. P. 121-131.
152. Timofeeva M.N., Jung S.H., Hwang Y.K., Kim D.K., Panchenko V.N., Melgunov M.S., Chesalov Yu. A., Chang J.-S. Ce-silica mesoporous SBA-15-type materials for oxidative catalysis: Synthesis, characterization, and catalytic application // *Applied Catalysis A: General*. 2007. V. 317. №. 1. P. 1-10.
153. Gutierrez L., Lombardo E. A. Steam resistant CoLa-mordenite catalysts for the SCR of NO_x with CH₄ // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 360. №. 2. P. 107-119.
154. Decolatti H.P., Gioria E.G., Ibarlín S.N., Navascués N., Irusta S., Miró E. E., Gutierrez L.B., Exchanged lanthanum in InHMOR and its impact on the catalytic performance of InHMOR. Spectroscopic, volumetric and microscopic studies // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. V. 222. P. 9-22.
155. Bazin P., Saur O., Marie O., Daturi M., Lavalley J.C., Le Govic A.M., Harlé V., Blanchard G., On the reducibility of sulfated Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ solids: A coupled thermogravimetric FT-IR study using CO as the reducing agent // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 119. P. 207-216.
156. Góra-Marek K., Gil B., Datka J. Quantitative IR studies of the concentration of Co²⁺ and Co³⁺ sites in zeolites CoZSM-5 and CoFER // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 353. №. 1. P. 117-122.
157. Montanari T., Marie O., Daturi M., Busca G., Searching for the active sites of Co-H-MFI catalyst for the selective catalytic reduction of NO by methane: A FT-IR in situ and operando study // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. V. 71. №. 3-4. P. 216-222.
158. Montanari T., Marie O., Daturi M., Busca G., Cobalt on and in zeolites and silica–alumina: Spectroscopic characterization and reactivity // *Catalysis today*. 2005. V. 110. №. 3-4. P. 339-344.
159. Hadjiivanov K., Tsyntsarski B., Venkov Tz., Klissurski D., Daturi M., Saussey J., Lavalley J.-C. FTIR spectroscopic study of CO adsorption on Co–ZSM-5: Evidence of

- formation of $\text{Co}^+(\text{CO})_4$ species // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2003. V. 5. №. 8. P. 1695-1702.
160. Góra-Marek K., Gil B., Śliwa M., Datka J., An IR spectroscopy study of Co sites in zeolites CoZSM-5 // *Applied Catalysis A: General*. 2007. V. 330. P. 33-42.
161. Pietrzyk P., Dujardin C., Góra-Marek K., Granger P., Sojka Z. Spectroscopic IR, EPR, and operando DRIFT insights into surface reaction pathways of selective reduction of NO by propene over the Co-BEA zeolite // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012. V. 14. №. 7. P. 2203-2215.
162. Davydov A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England. 2003. 668 p.
163. Indovina V., Campa M.C., Pietrogiacomi D. Isolated Co^{2+} and $[\text{Co}-\text{O}-\text{Co}]^{2+}$ Species in Na-MOR Exchanged with Cobalt to Various Extents: An FTIR Characterization by CO Adsorption of Oxidized and Prerduced Samples // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. V. 112. №. 13. P. 5093-5101.
164. Oda A., Mamenari Y., Ohkubo T., Kuroda Y. Spectroscopic determination of the site in MFI zeolite where cobalt (I) performs two-electron reduction of O_2 at room temperature // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. V. 123. №. 29. P. 17842-17854.
165. Kazansky V. B. Localization of bivalent transition metal ions in high-silica zeolites with the very broad range of Si/Al ratios in the framework probed by low-temperature H_2 adsorption // *Journal of Catalysis*. 2003. V. 216. №. 1-2. P. 192-202.
166. Казанский В.Б. О состоянии и свойствах ионообменных катионов в цеолитах. Сообщение 2. ИК-спектры и химическая активация адсорбированного метана // *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. №. 6. С. 756-756.
167. Иванин И.А., Кручинин Т.В., Удалова О.В., Тедеева М.А., Шилина М.И. Синергизм каталитического действия меди и церия в окислении СО на модифицированных цеолитах Cu/Ce/ZSM-5 // *Кинетика и катализ*. 2023. т. 64. №5. С. 631-647.
168. Ivanin I.A., Udalova O.V., Kaplin I.Yu., Shilina M.I. New insights on the Cu-Ce interaction in Cu/Ce catalysts based on ZSM 5 and Beta for the preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // *Applied Surface Science*. 2024. V. 655. P. 159577.

169. Van Kooten W.E.J., Liang B., Krijnsen H.C., Oudshoorn O.L., Calis H.P.A., Van den Bleek C.M. Ce-ZSM-5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x in stationary diesel exhaust gas // *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999. V. 21. №3. P.203–213.
170. Van der Mynsbrugge J., Visur M., Olsbye U., Beato P., Bjørgen M., Van Speybroeck V., Svelle S. Methylation of benzene by methanol: Single-site kinetics over H-ZSM-5 and H-beta zeolite catalysts // *Journal of Catalysis*. 2012. V. 292. P. 201–212.
171. Turnes Palomino G., Fisticaro P., Bordiga S., Zecchina A., Giamello E., Lamberti C. Oxidation states of copper ions in ZSM-5 zeolites. A multitechnique investigation // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. V.104. №. 17. P. 4064-4073.
172. Chikunov A., Yashnik S., Taran O., Kurenkova A., Parmon V. Cu (II) oxo/hydroxides stabilized by ZSM-5 zeolite as an efficient and robust catalyst for chemical and photochemical water oxidation with Ru (bpy)₃³⁺ // *Catalysis Today*. 2021. V. 375. P. 458-471.
173. Gabrienko A., Yashnik S., Kolganov A., Sheveleva A., Arzumanov S., Fedin M., Tuna F., Stepanov A. Methane activation on H-ZSM-5 zeolite with low copper loading. The nature of active sites and intermediates identified with the combination of spectroscopic methods // *Inorganic Chemistry*. 2020. V. 59 № 3. P. 2037-2050.
174. Boehm H.-P., Knözinger H. Nature and Estimation of Functional Groups on Solid Surfaces // *Catalysis: Science and Technology* / Anderson, J.R., Boudart, M., Eds. Springer Berlin, Heidelberg. 1983. P. 39-207.
175. Dedecek J., Wichterlowa B. Role of hydrated Cu ion complexes and aluminum distribution in the framework on the Cu ion siting in ZSM-5 // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997. V.101. P.10233-10240.
176. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Anufrienko V.F. Catalytic properties and electronic structure of copper ions in Cu-ZSM-5 // *Catalysis Today*. 2005. V.110. P.310-322.
177. Araújo V. D., Bellido J. D. A., Bernardi M. I. B., Assaf J. M., Assaf E. M. CuO–CeO₂ catalysts synthesized in one-step: Characterization and PROX performance // *International journal of hydrogen energy*. 2012. V. 37. №7. P.5498-5507.
178. Zhang Y., Xue M., Zhou Y., Zhang H., Wang W., Wang Q., Sheng X. Propane dehydrogenation over Ce-containing ZSM-5 supported platinum–tin catalysts: Ce concentration effect and reaction performance analysis // *RSC advances*. 2016. V. 6. P. 29410-29422.

179. Llabres i Xamena F.X., Fisticaro P., Berlier G., Zecchina A., Turnes Palomino G., Prestipino C., Bordiga S., Giamello E., Lamberti C. Thermal Reduction of Cu^{2+} -Mordenite and Re-oxidation upon Interaction with H_2O , O_2 , and NO // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003. V. 107. №29. P. 7036-7044.
180. Adeyiga O., Panthi D., Odoh S.O. Heterometallic $[\text{Cu-O-M}]^{2+}$ active sites for methane C-H activation in zeolites: stability, reactivity, formation mechanism and relationship to other active sites // *Catalysis Science & Technology*. 2021. V. 11. №16. P. 5671-5683.
181. Hadjiivanov K., Knözinger H. FTIR study of low-temperature CO adsorption on Cu-ZSM-5: evidence of the formation of $\text{Cu}^{2+}(\text{CO})_2$ species // *Journal of Catalysis*. 2000. V. 191. №. 2. P. 480-485.
182. Hadjiivanov K., Vayssilov G. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule // *Advances in Catalysis*. 2002. V. 47. P. 307-511.
183. Zecchina A., Bordiga S., Turnes Palomino G., Scarano D., Lamberti C. Mono-, di-, and tricarbonylic species in copper (I)-exchanged zeolite ZSM-5: Comparison with homogeneous copper (I) carbonylic structures // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999. V.103. P.3833-3844.
184. Шилина М.И., Удалова О.В., Невская С.М. Синергизм действия катиона переходного металла и кислоты Льюиса в каталитических процессах жидкофазной и газофазной конверсии алканов в мягких условиях на модифицированных цеолитах ZSM-5 // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54. № 6. С. 731.
185. Hadjiivanov K. I., Kantcheva M. M., Klissurski D. G. IR study of CO adsorption on Cu-ZSM-5 and CuO/SiO_2 catalysts: σ and π components of the $\text{Cu}^+ - \text{CO}$ bond // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1996. V. 92. №. 22. P. 4595-4600.
186. Hadjiivanov K., Knözinger H., Milushev A. FTIR study of low-temperature CO adsorption on Cu/silicalite-1 // *Catalysis Communications*. 2002. V. 3. P. 37-44.
187. Adak S., Rabeah J., Ranjan R., Khan T.S., Poddar M.K., Gupta R.K., Sasaki T., Kumar S., A. Bordoloi, C.Gopinath., A. Bruckner., R. Bal In-situ experimental and computational approach to investigate the nature of active site in low-temperature CO-PROX over CuO_x - CeO_2 catalyst // *Applied Catalysis A: General*. 2021. – V. 624. – P. 118305.
188. T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo. On the role of redox properties of CuO/CeO_2 catalysts in the preferential oxidation of CO in H_2 -rich gases // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V.348 P. 42–53.

189. Kammert J., Moon J., Wu Z. A review of the interactions between ceria and H₂ and the applications to selective hydrogenation of alkynes // *Chinese Journal of Catalysis*. 2020. V.41. №6. P.901–914.
190. Kefirov R., Penkova A., Hadjiivanov K., Dzwigaj S., Che M. Stabilization of Cu⁺ ions in BEA zeolite: Study by FTIR spectroscopy of adsorbed CO and TPR // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. V. 116 P. 180–187.
191. Ribeiro M., Silva J., Brimaud S., Antunes A., Silva E., Fernandes A., Magnoux P., Murphy D. Improvement of toluene catalytic combustion by addition of cesium in copper exchanged zeolites // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. V. 70 P. 384–392.
192. Armandi M., Andana T., Bensaid S., Piumetti M., Bonelli B., Pirone R.. Effect of the preparation technique of Cu-ZSM-5 catalysts on the isothermal oscillatory behavior of nitrous oxide decomposition // *Catalysis Today*. 2020. V.345 P. 59–70.
193. Tu C.-H., Wang A.-Q., Zheng M.-Y., Wang X.-D., Zhang T. Factors influencing the catalytic activity of SBA-15-supported copper nanoparticles in CO oxidation // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V.297 P. 40–47.
194. Hazlett M. J., Mases-Debusk M., Parks II J. E., Allard L. F. Kinetic and mechanistic study of bimetallic Pt-Pd/Al₂O₃ catalysts for CO and C₃H₆ oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V.202. P. 404-417.
195. Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Figueroba A., Stadnichenko A.I., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Fedorova E.A., Muravev V.V., Svetlichnyi V.A., Bruix A., Neyman K.M. CO oxidation activity of Pt/CeO₂ catalysts below 0° C: platinum loading effects // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 286. P. 119931.
196. Reyes-Carmona Á., Arango-Díaz A., Moretti E., Talon A., Storaro L., Lenarda M., Jiménez-López A., Rodríguez-Castellón E. CuO/CeO₂ supported on Zr doped SBA-15 as catalysts for preferential CO oxidation (CO-PROX) // *Journal of Power Sources*. 2011. V.196. P. 4382–4387.