УДК 544.473,544.478.02

ПРОМОТИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ ДОБАВОК КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ В ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЕВЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

© 2017 г. И. Ю. Каплин^{*}, Е. С. Локтева, Е. В. Голубина, К. И. Маслаков, С. А. Черняк, В. В. Лунин

ФГБОУ ВО МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1/3, Москва, 119991, Россия

**E-mail: kaplinigormsu@gmail.com* Поступила в редакцию 10.01.2017 г.

Исследовано влияние добавок калия и кальция на каталитическую активность системы $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ в реакции окисления CO. Методом рентгенофазового анализа показано, что образцы $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ и $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ —Ca,K содержат смешанный оксид церия и циркония, присутствия отдельных фаз соединений калия и кальция в модифицированной системе не обнаружено. Методами низкотемпературной адсорбции—десорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и температурно-программированного восстановления установлено, что система $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ —Ca,K (несмотря на ее более низкую удельную поверхность по сравнению с $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$) содержит на поверхности больше активного кислорода, в роли которого могут выступать пероксидные и супероксидные комплексы, образующиеся при хемосорбции O_2 . Это и может быть причиной более высокой эффективности системы $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ —Ca,K по сравнению с немодифицированным оксидом. Полученные результаты свидетельствуют, что зольные примеси Ca и K могут способствовать повышению каталитической активности биоморфных смешанных оксидов $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, полученных при использовании в качестве темплата древесных опилок.

Ключевые слова: окисление CO, церий-циркониевые оксидные катализаторы, промотирующий эффект, K, Ca

DOI: 10.7868/S0453881117050094

Монооксид углерода, основными источниками которого служат автомобильный транспорт и промышленные предприятия, является одним из основных загрязнителей воздуха. Опасность отравления им усугубляется трудностью обнаружения утечки этого бесцветного, не имеющего вкуса и запаха газа. СО плохо растворим в воде (23 мл/л), что ограничивает возможность его удаления посредством водной обработки [1]. Наиболее перспективным способом борьбы с токсичными выбросами СО является его каталитическое окисление в СО₂.

В последнее время широкое распространение получили каталитические конверторы отходящих газов, в состав которых входят трехмаршрутные катализаторы (Three-Way Catalysts, TWC). Это значительно уменьшило объемы выброса CO автомобильными двигателями. По данным Европейского агентства по окружающей среде, выбросы CO на территории EC по состоянию на 2015 г. уменьшились за 25 лет почти в 3 раза [2]. В качестве кислородного буфера в составе трехмаршрутных катализаторов, позволяющих превращать оксиды CO, NO_x и углеводороды в безвредные CO₂, N₂ и воду, применяют системы, содержащие СеО₂ [3], который обладает уникальными окислительно-восстановительным свойствами. Легкость электронных переходов между ионами Се⁴⁺ и Се³⁺ увеличивает подвижность решеточного кислорода, что позволяет оксиду в зависимости от условий реакции отдавать или принимать часть этого кислорода [4]. Активными компонентами катализаторов обычно служат металлы платиновой группы (Pd, Rh и Pt). Однако высокая стоимость благородных металлов стимулирует проведение исследований, направленных на повышение собственной активности оксидных систем на основе церия.

Модифицирование оксида церия оксидами переходных (CuO/CeO₂ [5], SnO₂/CeO₂ [6]) и редкоземельных (CeZrO₂ [7], CePrO₂ [8]) элементов способствует улучшению свойств катализатора в реакциях окисления. Введение Zr^{4+} в решетку CeO₂ с образованием смешанных оксидов Ce_{1-x}Zr_xO₂ позволяет повысить их термическую устойчивость, сформировать структуру с высокой степенью дефектности [9] и повышает объемную подвижность кислорода [10]. Применение различных методов синтеза создает возможность регулирования текстуры и фазового состава смешанных оксидов и оптимизации их каталитических свойств.

Описано также промотирующее действие добавок щелочных [11] и щелочноземельных металлов на процесс окисления сажи. Как полагают, добавки щелочных металлов способствуют хемосорбции молекулярного кислорода с образованием поверхностных углеродных комплексов, которые и вступают во взаимодействие с сажей.

В нашей работе [12] было установлено, что оксидные Ce-Zr-системы, полученные биотемплатным методом с использованием в качестве темплата сосновых опилок, начинают работать при более низких температурах (100°С) и обеспечивают более высокую конверсию СО по сравнению с системами на основе органического темплата – бромида цетилтриметиламмония. Причиной этого может быть фазовая неоднородность и более высокая подвижность кислорода в решетке биоморфного оксида, что косвенно подтверждается анализом спектров комбинационного рассеяния и рентгеновских дифрактограмм. Вероятно, это объясняется, в частности, присутствием в опилках зольных примесей - солей кальция и калия, которые после отжига темплата остаются в составе сложного оксида и способны оказывать промотирующее действие. Пока неясно, чем вызывается такой эффект в случае каталитической реакции окисления СО. Промотирующее действие соединений щелочных и щелочноземельных элементов может быть обусловлено как повышением мобильности кислорода в результате встраивания К и Са в решетку смешанного оксида и образованием дополнительного количества анионных вакансий [13], так и увеличением числа активных карбонатных, а также пероксидных (O_2^{2-}) и супероксидных (O_2^{-}) групп на поверхности [11, 14, 15].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния соединений калия и кальция на каталитическую активность оксидных систем $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, синтезированных методом соосаждения в присутствии и в отсутствие солей калия и кальция, в реакции полного окисления СО. Калий в качестве модификатора был выбран потому, что он, наряду с Rb, более эффективно промотирует процесс окисления сажи, чем натрий [11]. Каталитическую активность полученных систем сравнивали с активностью оксида $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, приготовленного на основе биотемплата (опилок) по методике, подробно описанной в работе [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксидную систему $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ получали методом соосаждения гидроксидов из растворов солей $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (99.5%, "Acros Organics") и

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 58 № 5 2017

 $(NH_4)_2$ [Ce(NO₃)₆] ("х. ч.", "Реахим"). Осаждение проводили, медленно добавляя 25%-ный водный раствор NH₃ к раствору взятых в необходимых количествах солей церия и циркония вплоть до достижения pH 9. После этого осадок с раствором оставляли на сутки для созревания, а потом фильтровали и промывали дистиллированной водой. Полученный порошок сушили при 120°C в течение 3 ч и прокаливали при 500°C в течение 3.5 ч.

Для получения системы $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2-Ca,K$ в исходный раствор, помимо солей церия и циркония, добавляли также нитраты калия ([K⁺] = 0.025 моль/л) и кальция ([Ca²⁺] = 0.005 моль/л).

Биоморфную систему $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ готовили по методике, описанной в публикации [12], прокаливание проводили при 500°С.

Полученные оксидные системы $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ –Ca, K и $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ на основе биотемплата обозначены как CZ, CZ–Ca, K и CZ(bio) соответственно.

Электронные микрофотографии катализаторов получали на сканирующем микроскопе JSM 6390 LA ("Jeol Ltd.", Япония). Элементный анализ выполняли с помощью приставки для локального энергодисперсионного анализа (ЭДА).

Для получения дифрактограмм образцов применяли порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV ("Rigaku", Япония), используя Cu K_{α} -излучение. Диапазон углов 20 составлял от 10° до 80° с шагом 0.02°. Анализ фазового состава проводили, пользуясь данными библиотеки JCPDS-PDF2 ICDD (The International Centre for Diffraction Data).

Параметр кубической решетки рассчитывали

на основе РФА по формуле $a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, где *h*, *k*, *l* – индексы Миллера, характеризующие определенную кристаллографическую плоскость, d_{hkl} – межплоскостное расстояние, найденное на основе рентгеноструктурных данных.

Размер кристаллитов оценивали по уравнению Шеррера для наиболее интенсивных пиков отражения:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta},$$

где D — размер области когерентного рассеяния, $\Delta(2\theta)$ — полуширина рефлекса на дифрактограмме, λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — угол дифракции.

Текстурные свойства образцов оценивали методом адсорбции—десорбции N_2 на приборах Autosorb 1 ("Quantachrome", США) и ASAP-2000 ("Micromeritics", США) после предварительного вакуумирования при 200°С в течение 3 ч. Удельную поверхность, объем и средний диаметр пор образцов рассчитывали методами Брунауэра—



Рис. 1. СЭМ-снимки систем CZ (а) и CZ-Ca,K (б).

Эммета-Теллера (БЭТ) и Баррета-Джойнера-Халенды (ВЈН) по изотерме десорбции азота при 77 К, используя пакеты программ, входящие в комплектацию соответствующих приборов.

Температурно-программированное восстановление (**ТПВ**) водородом проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 ("Унисит", Россия), пропуская через кварцевый реактор с образцом смесь 5% H_2 + Ar (скорость газового потока 30 мл/мин). Навеска катализатора составляла примерно 50 мг. Перед анализом ее предварительно выдерживали при 300°С в течение 30 мин в потоке аргона, после чего снова охлаждали до 30°С. ТПВ проводили, нагревая образец от 30 до 900°С со скоростью 10 град/мин. Изменение состава газовой смеси во время анализа фиксировали с помощью детектора по теплопроводности (температура детектора 60°С). Сигнал детектора калибровали по восстановлению NiO.

Каталитическую активность образцов в реакции окисления СО исследовали на импульсной микрокаталитической установке. Навеску катализатора (100 мг) помещали в кварцевый реактор, оснащенный трубчатой печью и термопарой. Предварительно образцы нагревали до 400°С и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч для удаления адсорбированных на поверхности примесей. Реакционная смесь имела состав: 2 об. % CO + 1 об. % О₂, остальное Не. Объем импульса, подаваемого в газовый хроматограф, составлял 1 мл. Анализ продуктов проводили газохроматографическим методом (набивная колонка длиной 1 м с фазой Porapak Q), используя детектор по теплопроводности. Стационарная конверсия в изотермическом режиме достигалась после введения 10-12 импульсов. Опыты проводили в температурном интервале от 100 до 400°С.

Долю образовавшегося CO₂ определяли по площадям хроматографических пиков:

$$X_{\rm CO_2} = \frac{S_{\rm CO_2}}{S_{\rm CO} + S_{\rm CO_2}},$$

где $S_{\rm CO}$ и $S_{\rm CO_2}$ – площади пиков CO и CO₂ соответственно, $X_{\rm CO_2}$ – доля образовавшегося CO₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) снимки приготовленных нами двойных оксидных систем. Агрегаты частиц СZ на рис. 1а имеют нерегулярную форму и характеризуются достаточно широким диапазоном размеров, в основном, порядка 50 мкм и более. В образце CZ–Ca,К (рис. 1б) размеры частиц смешанного оксида больше. Это может быть причиной более низкой удельной поверхности образца по сравнению с системой CZ.

Элементный состав образцов определяли методом ЭДА. Полученные результаты подтверждают равномерное распределение Се, Zr и O на поверхности оксидных систем, что может указывать на образование единой фазы – смешанного оксида Се и Zr. Кроме того, метод ЭДА позволил оценить концентрацию Са (0.1 ат. %) и К (0.9 ат. %) на поверхности модифицированной системы. Важно отметить, что концентрация кальция соответствует уровню погрешности анализа, т.е. содержание этого элемента в оксидной систем является очень низким. Это может объясняться слабой инклюзией ионов кальция при соосаждении гидроксидов церия и циркония.

Образец	$S_{ m yd},{ m m}^2/{ m r}^*$	Параметр решетки CZ <i>a</i> , Å	<i>n</i> (H ₂), ммоль/г**	Средний размер кристаллитов CZ, нм***	Результаты РФЭС	
					Ce^{3+}/Ce^{4+}	О _{акт} , %
CZ	112 ± 11	5.407 ± 0.004	1.42 ± 0.02	5.3 ± 0.5	0.18	19.4
CZ–Ca,K	69 ± 7	5.414 ± 0.003	1.55 ± 0.02	7.7 ± 0.8	0.11	23.4

Таблица. Характеристики приготовленных катализаторов

* Рассчитано по многоточечному методу БЭТ по изотерме десорбции азота.

** Полное количество поглощенного водорода, отнесенное к массе катализатора. Рассчитано по площади пика поглощения водорода в профиле ТПВ.

*** Рассчитано по формуле Шеррера.

Для исследования текстурных характеристик катализаторов использовали метод низкотемпературной адсорбции—десорбции азота.

Удельная поверхность образцов ($S_{y_{\rm II}}$), рассчитанная по методу БЭТ, приведена в таблице. Как видно, при модифицировании кальцием и калием происходит заметное уменьшение удельной поверхности, что подтверждается выводами, сделанными при обсуждении результатов СЭМ, а также согласуется с данными [11] о снижении удельной поверхности оксида церия в результате добавления щелочных элементов. Однако объяснения этому эффекту в литературе нет.

Данные, полученные методом ВЈН на основании анализа десорбционной ветви изотермы (здесь не приведены), свидетельствуют об узком мономодальном распределении пор по размеру в обоих образцах с максимумом в области микропор (от 15 до 20 Å). Таким образом, можно сделать вывод, что модифицирование не изменяет микропористую структуру поверхности оксида CZ.

На рис. 2 представлены дифрактограммы полученных оксидов. Для удобства сравнения приведены также основные рефлексы стандартного образца Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (карта JCPDS No. 01-074-8064, пространственная группа Fm3m). Совпадение рефлексов синтезированных образцов со стандартом указывает на отсутствие фазовой сегрегации и соответствуют смешанному церий-циркониевому оксиду с отношением Ce : Zr ≈ 4 в кубической фазе структурного типа флюорита. Это согласуется с приведенными выше соображениями об образовании единой кристаллической фазы. В литературе отмечается, что кубическая фаза CeO₂-ZrO₂ характеризуется повышенной кислородной емкостью [10]. Заметим также, что на дифрактограмме CZ-Ca,К не обнаружены рефлексы, относящиеся к каким-либо отдельным фазам соединений калия и кальция. Таким образом, можно считать установленным, что системы CZ и CZ-Ca,К обладают близким фазовым составом.

Рассчитанные по формуле Шеррера средние размеры кристаллитов для обоих образцов приве-

дены в таблице. На рис. 2 видно, что в дифрактограмме немодифицированной системы существует небольшое уширение рефлексов, что указывает на уменьшение размера кристаллитов смешанного оксида.

Таким образом, основываясь на данных СЭМ и РФА, можно сделать вывод, что модифицирование Са и К понижает дисперсность частиц смешанного оксида, и это проявляется в заметном увеличении размера частиц катализатора и областей когерентного рассеяния.

Увеличение параметра *а* кристаллической ячейки (табл. 1) при модифицировании кальцием и калием свидетельствует о том, что ионы этих металлов могут встраиваться в решетку смешанного оксида CZ [11].

В обзорных РФЭ-спектрах (здесь не приведены) присутствуют линии кислорода, церия, циркония, углерода и калия. На рис. За представлены спектры высокого разрешения C1s- и Ce4s-электронов для полученных образцов. В каждом спек-



Рис. 2. Дифрактограммы систем СZ и CZ-Ca,K.



Рис. 3. РФЭ-спектры электронов C1s, K2p и Ce4s (a), Ce3d (б) и O1s (в) в исследованных образцах.

тре имеется интенсивная компонента, отвечающая церию. Наличие линии углерода (285 эВ) в спектре РФЭС не удивительно, поскольку на любых поверхностях присутствуют адсорбированные углеродсодержащие соединения. В спектре модифицированной системы дополнительно присутствуют линии K2p-электронов, характерные для иона K⁺. Рассчитанное по этим пикам содержание калия на поверхности оксидной системы $C_{\rm K} = 3$ ат. % превышает величину, найденную на основании данных ЭДА (0.9 ат. %).

Спектры Ce3*d*-электронов (рис. 3б) имеют сложную структуру, обусловленную наличием сателлитов встряски. Такая форма спектров типична для церия в степени окисления 4+, о чем явно свидетельствует линия с энергией связи ~916 эВ, которая наблюдается только в спектрах четырехвалентного церия. В то же время нельзя исключить присутствия небольшой доли атомов церия в степени окисления 3+. Чтобы определить соотношение Ce³⁺/Ce⁴⁺, мы рассчитывали интенсив-

ность линии при 916 эВ относительно суммарной интенсивности всех компонент спектра Ce3dэлектронов и сравнивали полученную величину с таким же соотношением в эталонном спектре. Эталонным считали снятый ранее в таких же условиях спектр оксида церия СеО₂, который хорошо соответствовал имеющимся литературным данным [16, 17]. Результаты расчета отношения Се³⁺/Се⁴⁺ приведены в таблице. Как видно, содержание трехвалентного церия в CZ-Ca,K меньше, чем в CZ. Можно ожидать, что и подвижность кислорода решетки в модифицированной системе также будет меньше [10, 18] и, следовательно, эта система будет менее эффективна в реакции окисления CO. Однако Ce⁴⁺ способен уже на первых минутах анализа методом РФЭС частично восстанавливаться [19]. Это заставляет нас с большой осторожностью относиться к данным о соотношениях Се³⁺/Се⁴⁺ в исследуемых системах.

Более достоверно о подвижности кислорода в составе систем CZ можно судить на основании РФЭ-спектров O1s-электронов, представленных на рис. Зв. В спектрах обоих образцов в области высоких энергий наблюдается пик с широким плечом. Деконволюция позволяет разложить данную линию на четыре компоненты. Наиболее интенсивный пик с энергией связи 529.6 эВ можно отнести к кислороду в составе решетки оксидов металлов [20]. Однозначно интерпретировать другие компоненты (530.6, 531.7, 533.6 эВ) достаточно сложно. Одни исследователи полагают, что наиболее интенсивный пик с $E_{\rm cB} \approx 531.7$ эВ обусловлен присутствием кислородных вакансий [21]. Другие считают, что причиной появления плеча является наличие на поверхности нанокристаллов высокополяризованных оксидных ионов с необычно низкой степенью координации [22]. Существует также мнение, что эта компонента относится к адсорбированным или слабо связанным с поверхностью активным кислородным центрам [23]. В оксидных системах, содержащих ионы щелочных элементов, активной формой кислорода могут быть стабилизированные в этих условиях пероксидные и супероксидные кислородные центры [15]. Важная роль подобных центров подтверждается и тем обстоятельством, что на поверхности частично восстановленного смешанного оксида $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ (111) адсорбция кислорода протекает с образованием трех различных конфигураций: двух супероксидных, различающихся по геометрии ($\eta^1 O_2^-$ и $\eta^2 O_2^-$), и одной пероксидной (η¹O₂²⁻) [24].

Другие составляющие меньшей интенсивности (530.6, 533.6 эВ) связаны с присутствием на поверхности таких углеродсодержащих групп, как С–О и CO_3^{2-} , а также гидроксильных групп и адсорбированной воды [17, 25].

В таблице указана также доля компоненты с энергией связи 531.7 эВ ($O_{aкт}$, %), которая соответствует активному (подвижному) кислороду поверхности. Она возрастает при переходе от CZ к CZ–Ca,K. Следовательно, несмотря на более низкое соотношение Ce³⁺/Ce⁴⁺, модифицированный образец, по-видимому, содержит на поверхности больше активного кислорода, что может положительно влиять на каталитическую активность системы CZ–Ca,K.

На рис. 4 показаны профили ТПВ образцов СZ и CZ–Ca,K. Можно выделить как минимум две общие для обеих систем компоненты: интенсивный пик при 530°С, который связан с восстановлением Ce⁴⁺ на поверхности, и широкий пик при температурах выше 700°С, относящийся к объемному восстановлению церия в смешанном оксиде [26, 27]. Согласно литературным данным, Zr⁴⁺ в этих условиях практически не восстанавливается



Рис. 4. Профили ТПВ-Н₂ систем СZ и СZ–Са,К.

[28]. Кроме того, в диапазоне от 330 до 480°С в профилях обоих образцов наблюдается еще один сигнал. Поглощение водорода в этом температурном интервале многие исследователи связывают с восстановлением поверхности оксидной системы СZ [27, 29]. Как видно, модифицирование системы СZ солями кальция и калия способствует увеличению вклада этой низкотемпературной компоненты.

Анализ общего количества поглощенного водорода, рассчитанного на основании данных ТПВ (см. таблицу), показывает, что в модифицированной системе CZ–Ca, K $n(H_2)$ увеличивается благодаря увеличению вклада низкотемпературной компоненты. Этот результат находится в согласии с выводами, сделанными при анализе РФЭ-спектров O1s-электронов, которые свидетельствуют об увеличении доли активного кислорода на поверхности при модифицировании катализатора кальцием и калием.

Каталитическую активность образцов сравнивали, измеряя конверсию СО в СО₂ при температурах от 100 до 400°С (рис. 5). Ниже 200°С обе системы неактивны. В интервале 250–400°С катализатор СZ–Са,К превосходит по активности систему СZ. Образец СZ–Са,К катализирует реакцию уже при 250°С, тогда как немодифицированный сложный оксид начинает работать только при 300°С. Этот результат полностью соответствует данным, полученным физико-химическими методами. Как показал анализ методом РФЭС, система СZ–Са,К содержит на поверхности больше активного кислорода. В ней также выше подвижность кислорода решетки, о чем свидетельствует более значительное поглощение водорода в про-



Рис. 5. Температурные зависимости конверсии СО на образцах СZ, CZ–Ca,K и CZ(bio).

цессе ТПВ. Кроме того, увеличению подвижности кислорода может способствовать интеркаляция ионов Са и К в решетку оксида, на что указывает изменение параметра кристаллической решетки *a*, установленное методом РФА.

В литературе предложено несколько объяснений промотирующего действия щелочных металлов в окислительных реакциях. Это может быть увеличение подвижности кислорода в результате участия пары $K_x O_v$ и $K_x O_{v+1}$ в окислительно-восстановительном цикле, которое наблюдали при окислении N₂O на модифицированных калием активированных углях [30, 31]. Авторы работы [11] считают, что оксиды калия могут быть также вовлечены в окислительно-восстановительный процесс с участием ионов церия. Так, в результате окисления К_xO_y при взаимодействии с молекулой кислорода образуется К_xO_{v + 1}, который, в свою очередь, может участвовать в переносе кислорода и восстановлении Се³⁺. Еще одной причиной промотирующего действия калия является усиление диссоциативной хемосорбции кислорода [11]. Отмечена существенная роль поверхностных карбонатов щелочных металлов в усилении каталитического действия в процессе окисления сажи в результате поставки активных электронов газообразному кислороду. Методом ИКС было обнаружено повышение электронной плотности на карбонатных группах при увеличении атомного номера щелочного металла. Перенос электрона от карбоната к кислороду происходит через калий, и при этом образуются нуклеофильные кислородные частицы, проявляющие более высокую активность в реакции окисления [32]. Полагают, что такой кислород не обладает достаточной для

окисления СО нуклеофильностью, он селективно окисляет углеродные частицы. В работе [33] причиной промотирующего действия калия признан перенос электронов от калия к связи Се–О, что повышает реакционную способность кислорода и препятствует уменьшению кислородной емкости смешанных оксидов СZ в реакционной среде. Как видно на рис. 5, промотирующее действие калия проявляется при температурах выше 200°С, где реакция вполне может протекать с участием кислорода решетки смешанного оксида.

Образование карбонатных комплексов С–О–К может происходить в результате адсорбции СО на исследованных нами катализаторах. Такие карбонатные комплексы могут участвовать в окислении СО по реакции С–О–К + СО \rightarrow С–К + СО₂ с образованием восстановленной формы С–К, которая далее окисляется кислородом из газовой фазы: 2С–К + О₂ \rightarrow 2С–О–К [11].

Однако наиболее вероятной причиной промотирующего действия калия является образование сильно нуклеофильных пероксидных и супероксидных комплексов при хемосорбции кислорода на промотированном образце CZ–Ca,K. О присутствии таких комплексов свидетельствуют данные РФЭС. Это наблюдение подтверждается результатами ТПВ: в профиле CZ–Ca,K вклад низкотемпературной компоненты, соответствующей восстановлению таких частиц, выше.

На рис. 5 представлена также температурная зависимость конверсии СО на биоморфном образце CZ(bio), содержащем примеси калия и кальция. Биоморфный образец гораздо активнее других рассмотренных систем: уже при 150°C на CZ(bio) конверсия СО составляет 17%. Ранее нами было выдвинуто предположение [12], что высокая активность биоморфных СZ-систем может быть обусловлена, наряду с фазовой неравновесностью и более высокой подвижностью кислорода в решетке биоморфного оксида, присутствием примесных катионов кальшия и калия. Результаты настоящей работы показывают, что присутствие таких примесей действительно может вносить существенный вклад в повышение каталитической активности СZ-систем.

Отметим, что содержание кальция в биоморфном оксиде существенно больше, чем в образце CZ–Ca,K (0.38 и 0.1 ат. % соответственно), и это должно дополнительно повышать эффективность катализатора. Подробнее причины высокой эффективности CZ(bio) обсуждены в работе [12].

Таким образом, несмотря на некоторое ухудшение текстурных параметров ее поверхности (увеличение размера частиц фазы и уменьшение S_{yq} по сравнению с немодифицированной системой CZ), модифицированная система CZ–Ca,K проявляет более высокую каталитическую активность в реакции окисления CO в рассматриваемом температурном диапазоне благодаря повышенному содержанию активного кислорода (пероксидных и супероксидных комплексов).

Работа выполнена при поддержке Программы НИР химического факультета МГУ "Катализ и физикохимия поверхности" ААА-А16-116092810057-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Royer S., Duprez D.* // ChemCatChem. 2010. V. 3. № 1. P. 24.
- 2. European Environment Agency, http://www.eea.europa. eu/data-and-maps/data/data-viewers/air-emissionsviewer-lrtap.
- 3. Ozawa M. // J. Alloys Comp. 1998. V. 275-277. P. 886.
- Duprez D., Descorme C., Birchem T., Rohart E. // Top. Catal. 2001. V. 16. P. 49.
- Zheng X-C., Wang S.-P., Wang S.-R., Zhang S.M., Huang W.P., Wu S.H. // Mater. Sci. Eng. C. 2005. V. 25. P. 516.
- Ayastuy J.L., Iglesias-González A., Gutiérrez-Ortiz M.A. // J. Chem. Eng. 2014. V. 244. P. 372.
- Cao J.L., Deng Q.F., Yuan Z.Y. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. № 24. P. 6663.
- Pu Z.-Y., Liu X.-S., Jia A.-P., Xie Y.L., Lu J.Q., Luo M.F. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 15045.
- Hori C.E., Permana H., Ng K.Y.S., Brenner A., More K., Rahmoeller K.M., Belton D. // Appl. Catal. B. 1998. V. 16. P. 105.
- Fornasiero P., Dimonte R., Rao G.R., Kaspar J., Meriani S., Trovarelli A., Graziani M. // J. Catal. 1995. V. 151. № 1. P. 168.
- Aneggi E., de Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A. // Catal. Today. 2008. V. 136. № 1. P. 3.
- Каплин И.Ю., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Черняк С.А., Леванов А.В., Строкова Н.Е., Лунин В.В.// Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1634.
- Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Moroz E.M., Trukhan S.N., Paukshtis E.A., Kolomiichuk V.N., Burgina E.V., Zaikovskii V.I., Fedotov M.A., Lunin V.V., Kemnitz E. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. V. 143. P. 659.

- Cerfontain M.B., Meijer R., Kapteijn F., Moulijn J.A. // J. Catal. 1987. V. 107. P. 173.
- Dolle P., Drissi S., Besancon M., Jupille J. // Surf. Sci. 1992. V. 269–270. P. 687.
- Mullins D.R., Overbury S.H., Huntley D.R. // Surf. Sci. 1998. V. 409. № 2. P. 307.
- 17. *Abi-aad E., Bechara R., Grimblot J., Aboukais A. //* Chem. Mater. 1993. V. 5. № 6. P. 793.
- Noronha F.B., Fendley E.C., Soareset R.R., Alvarez W.E., Resasco D.E. // J. Chem. Eng. 2001. V. 82. P. 21.
- Galtayries A., Sporken R., Riga J., Blanchard G., Caudano R. // Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1998. V. 88. P. 951.
- Nelson A.E., Schulz K.H. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 210. P. 206.
- Tang X., Zhang B., Li Y., Xu Y., Xin Q., Shen W. // Catal. Today. 2004. V. 93. P. 191.
- Holgado J.P., Munuera G., Espinós J.P., González-Elipe A.R. // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 158. P. 164.
- 23. Yao H.C., Yu Yao Y.F. // J. Catal. 1984. V. 86. P. 254.
- 24. Zhang C., Wen X.D., Teng B.T., Zhao Y., Fan M. // Fuel Process. Technol. 2015. V. 131. P. 1.
- Wang X.Y., Kang Q., Li D. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 2158.
- 26. Trovarelli A., Deleitenburg C., Dolcetti G., Lorca J.L. // J. Catal. 1995. V. 151. № 1. P. 111.
- 27. Terribile D., Trovarelli A., de Leitenburg C., Primavera A., Dolcetti G. // Catal. Today. 1999. V. 47. P. 133.
- Atribak I., Bueno-López A., García-García A. // J. Catal. 2008. V. 259. № 1. P. 123.
- Guillén-Hurtado N., Bueno-López A., García-García A. // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 3204.
- 30. Zhu Z.H., Lu G.Q. // J. Catal. 1999. V. 197. P. 262.
- 31. *Zhu Z.H., Lu G.Q., Yang R.T.* // J. Catal. 2000. V. 192. P. 77.
- Ogura M., Kimura R., Ushiyama H., Nikaido F., Yamashita K., Okubo T. // ChemCatChem. 2014. V. 6. P. 479.
- Weng D., Li J., Wu X., Si Z. // J. Environ. Sci. 2011. V. 23. № 1. P. 145.