

СИНЕРГИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ МЕДИ И ЦЕРИЯ В ОКИСЛЕНИИ СО НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ Cu/Ce/ZSM-5

© 2023 г. И. А. Иванин^{а, *}, Т. В. Кручинин^а, О. В. Удалова^б, М. А. Тедеева^а, М. И. Шилина^{а, **}

^аФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^бФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, пр. Косыгина, 4, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ivanin.post@gmail.com

**e-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 19.04.2023 г.

Принята к публикации 18.05.2023 г.

Методом пропитки по влагоемкости синтезирована серия моно- и биметаллических медь-цериевых катализаторов на основе цеолита ZSM-5 с различным содержанием алюминия ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ и 55). Содержание меди составляло 0–4.3 мас. %, содержание церия менялось от 0 до 6 мас. %. Полученные композиты исследованы методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО, а также протестированы в каталитическом окислении СО кислородом. В исследованных системах наблюдается ярко выраженный эффект синергизма меди и церия, обусловленный окислительно-восстановительным взаимодействием между металлами. При повышении доли церия в биметаллических системах (изменении соотношения Cu : Ce от 6 до 1) каталитическая активность композитов монотонно увеличивается. В присутствии наиболее активных катализаторов температура 50% конверсии СО составляет около 100°C. Уменьшение содержания алюминия в цеолите способствует росту каталитической активности. Показано, что ключевую роль в катализе играют ионы Cu^+ , связанные с поверхностью частиц CeO_2 .

Ключевые слова: катализ, ZSM-5, медь, церий, окисление СО, синергизм

DOI: 10.31857/S0453881123050040, **EDN:** TTGUWV

1. ВВЕДЕНИЕ

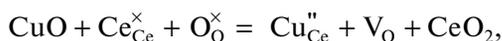
Реакция окисления монооксида углерода представляет интерес с точки зрения как фундаментальной, так и прикладной науки. Окисление СО в СО₂ предлагается как наиболее эффективный путь удаления примесей из различных газовых смесей, включая автомобильные выхлопы; применяется в газовых масках и газовых сенсорах [1, 2]. Кроме того, окисление СО часто рассматривается как “прототипическая”, модельная ре-

акция при изучении процессов гетерогенного катализа [1, 3].

Недостатком широко применяемых в каталитическом окислении катализаторов на основе благородных металлов [4–7] является их высокая стоимость, в связи с чем представляют интерес каталитические системы на основе оксидов переходных металлов [1, 8, 9]. Как правило, для описания реакции окисления монооксида углерода кислородом на гетерогенных катализаторах используется несколько основных механизмов [10]. Так, механизм Или–Ридила включает окисление молекулы СО из газовой фазы кислородом, адсорбированным на поверхности катализатора. Согласно механизму Ленгмюра–Хиншельвуда, реакция происходит между кислородом и СО, совместно адсорбированными на поверхности, что подразумевает конкуренцию между O₂ и СО за центры адсорбции. Однако для оксидных катали-

Сокращения и обозначения: РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ЭПР – электронный парамагнитный резонанс; ДО – диффузное отражение; ЭСДО – электронная спектроскопия диффузного отражения; ИКС – инфракрасная спектроскопия; ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия; ВЕТ – метод Брунауэра–Эммета–Тейлора; T₅₀ – температура достижения 50% конверсии СО; п. п. – полоса поглощения; ППЗ – полоса переноса заряда.

тических систем наиболее часто рассматривается механизм Марса–ван Кревелена, заключающийся в реакции CO с атомами кислорода кристаллической решетки оксида. При этом образуются кислородные вакансии, которые восполняются кислородом из газовой фазы. В таком случае адсорбция и активация кислорода и CO происходят на центрах разной природы: CO – на катионах металла, O₂ – на кислородных вакансиях. Оксид церия CeO₂, обладающий высокой кислородной емкостью, обусловленной способностью к легкому образованию кислородных вакансий, привлекает внимание как компонент оксидных катализаторов. Особый интерес представляют системы Co₃O₄–CeO₂ и CuO–CeO₂, в которых осуществляется взаимодействие между оксидными фазами [11–15]. Внедрение катионов двухвалентных металлов, таких как медь, в решетку CeO₂, приводит к образованию кислородных вакансий:



где Ce_{Ce}[×] и O_O[×] – катион церия и анион кислорода соответственно, занимающие свои позиции в решетке CeO₂, Cu_{Ce}^{''} – двухвалентный катион меди с двумя электронами, занявший место церия, и V_O – кислородная вакансия. При этом динамическая кислородная емкость оксида церия растет за счет увеличения подвижности кислорода благодаря появлению дополнительных вакансий [16]. Взаимодействие в системах CuO–CeO₂ способствует не только возрастанию количества дефектов и кислородных вакансий, росту концентраций Cu⁺ и Ce³⁺ [17], но также повышению содержания адсорбированного (слабо связанного, подвижного) кислорода [12, 14, 15, 17, 18]. Все это в совокупности приводит к увеличению каталитической активности в окислении CO.

Использование цеолитов, модифицированных переходными металлами, позволяет создать принципиально новые типы активных центров, не характерных для оксидных систем. Это связано с тем, что алюмосиликатный каркас цеолита стабилизирует изолированные катионы и оксокатионы металлов [19–21]. Модифицированные цеолиты, содержащие два разных металла, могут отличаться от смешанных оксидов и механизмом синергического эффекта в катализе. В работе [22] было показано, что процессы поликонденсации в порах цеолита ZSM-5, модифицированного медью и платиной, приводят к формированию ассоциированных ионов Cu²⁺ и полиядерных гидроксо/оксокомплексов ионов Cu²⁺/Pd²⁺. Присутствие второго металла существенно влияет на окислительно-восстановительные, кислотные и каталитические свойства исследуемого материала. В нашей недавней работе [20] продемонстрирована возмож-

ность создания активных и стабильных катализаторов окисления CO на основе цеолита ZSM-5, модифицированного кобальтом и церием. Обнаруженный эффект синергизма обусловлен образованием смешанных Co–Ce-оксокатионов в каналах цеолита. Представляет интерес проверить, может ли подобный механизм иметь место в аналогичных медь-цериевых системах.

В работе [23] синергизм меди и церия в катализе окисления CO на Cu–Ce/ZSM-5 объясняют обычным для оксидных систем внедрением катионов Cu²⁺ в решетку оксида церия; такие катионы способны к более легкому восстановлению по сравнению с CuO. Кроме того, отмечается, что присутствие церия на поверхности цеолита может способствовать более высокой дисперсии меди, препятствуя формированию крупных частиц CuO из-за спекания [24]. Указанные факторы могут благоприятствовать высокой каталитической активности. Тем не менее, для медьсодержащих цеолитов хорошо известно, что в зависимости от содержания металла, способа его введения, структуры и силикатного модуля цеолита, катионы меди могут находиться на поверхности цеолита в виде изолированных ионов Cu²⁺ и Cu⁺, катионных оксокомплексов различной нуклеарности, а также оксидных частиц [25–32]. Оксокатионные структуры с мостиковыми атомами кислорода способны достаточно легко восстанавливаться при термовакuumной обработке, а также под действием H₂ и CO [27–30, 32]. Присутствие второго металла может воздействовать на расположение меди в ионообменных позициях цеолита [25]; с другой стороны, для биметаллических систем на основе цеолитов обсуждается возможность формирования смешанных оксокатионов [Cu–O–M]²⁺, где M – переходный металл [33].

Цель настоящей работы – на примере серии модифицированных катионами меди и церия цеолитов ZSM-5 разного состава выяснить влияние соотношения введенных добавок на активность полученных катализаторов в окислении CO и выявить природу ключевых активных центров. В биметаллических системах Cu/Ce/ZSM-5 ярко выраженный синергизм каталитического действия металлов отмечен при введении уже небольших добавок церия (Cu : Ce = 6). С повышением содержания церия до соотношения Cu : Ce = 1 температура достижения 50% конверсии CO (T₅₀) снижается и стремится к предельному значению, близкому к 100°C, что отличает наблюдаемую закономерность от найденной ранее для систем Co/Ce/ZSM-5 [20, 21]. С помощью методов рентгеновской фотонной спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения и ИК-спектроскопии адсорбированного CO установлена природа формирующихся активных центров. Различные зависимости каталитической активности от

состава катализаторов объясняются разной природой активных центров в системах Cu/Ce/ZSM-5 и Co/Ce/ZSM-5.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты

Цеолит NH₄ZSM-5 (“Zeolyst”, SiO₂/Al₂O₃ = 30 и 55; удельная поверхность – 405 и 425 м²/г соответственно) прессовали в таблетки, которые затем измельчали в гранулы. Использовали гранулы диаметром 0.4–0.8 мм. Для получения протонной формы (HZSM-5) исходный цеолит прокачивали при 550°C в токе воздуха в течение 8 ч. Гексагидрат нитрата церия(III) Ce(NO₃)₃·6H₂O (99%, “Aldrich”) и моногидрат ацетата меди Cu(CH₃COO)₂·H₂O (≥ 98%, “Aldrich”) применяли без дополнительной очистки.

2.2. Приготовление катализаторов

Синтез монометаллических образцов Cu/ZSM-5 осуществляли методом пропитки по влагеомкости. Навеску ацетата меди растворяли при нагревании на водяной бане в небольшом количестве дистиллированной воды, приготовленным раствором пропитывали гранулы прокаленного цеолита. Сушили при комнатной температуре в течение суток, затем в печи при 120°C в течение 8 ч. После этого образцы прокачивали в токе воздуха при 550°C в течение 3 ч. Синтез монометаллических образцов Ce/ZSM-5 проводили аналогично, но вместо ацетата меди использовали нитрат церия.

Биметаллические катализаторы Cu/Ce/ZSM-5 готовили методом последовательной пропитки по влагеомкости: 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 меди и термообработку как описано выше для получения Cu/ZSM-5.

Содержание меди в полученных образцах составляло 0–4.3 мас. %, содержание церия менялось от 0 до 6 мас. %. Состав катализаторов отражен в его обозначении. Например, 2.6Cu/6Ce/Z-55 содержит 2.6 мас. % меди и 6 мас. % церия, нанесенные на цеолит HZSM-5 с SiO₂/Al₂O₃ = 55.

2.3. Анализ образцов

Содержание меди в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре ICE 3000 (“Thermo Fisher Scientific”, США). Измеренные значения совпадали с рассчитанными количествами меди, взятыми для приготовления. Содержание церия, определенное ранее в работах [20, 21] в аналогичных образ-

цах, полученных методом пропитки по влагеомкости, также совпадало по данным ААС с рассчитанным количеством церия, взятого для приготовления.

Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота. Удельную поверхность образцов определяли на приборе Autosorb 1-C/TCD/MS (“Quantachrome”, США) по адсорбции азота при –196°C. Перед измерениями образцы прогревали 3 ч в вакууме при 300°C. Значения удельной площади поверхности, объема и внутренней поверхности пор рассчитывали по адсорбционной ветви с помощью встроенного программного обеспечения с использованием методов Брунауэра–Эммета–Тейлора (ВЕТ, ISO 9277:2010) и $V-t$ (t -plot, ISO 15901-3:2013).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Исследования методом РФЭС осуществляли на спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos Analytical Ltd.”, Великобритания) с использованием монохроматического AlK_α-излучения (1486.6 эВ). Регистрацию спектров производили при комнатной температуре. Спектры регистрировали при энергии пропускания анализатора 40 эВ. Калибровку шкалы проводили по положению линии C1s (284.8 эВ). Спектры Cu2p и O1s аппроксимировали сверткой функций Гаусса и Лоренца, в качестве эталона выбрали значения энергии связи из литературных данных для оксидных наночастиц на поверхности ZSM-5 [33, 35]. Значение Cu⁺/Cu²⁺ вычисляли по относительным площадям линий с энергиями связи 933.4 и ~935 эВ, соответствующим Cu⁺ и Cu²⁺ [35]. В качестве эталона спектра Ce⁴⁺ был спектр CeO₂, предварительно зарегистрированный в тех же условиях и хорошо соответствующий литературным данным [36, 37]. 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. Используя это соотношение, долю Ce⁴⁺ в образцах вычисляли по следующей формуле:

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

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

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). 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 Cu²⁺ 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.

Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО). Электронные спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре UV-3600 Plus (“Shimadzu”, Япония), оснащённом интегрирующей сферой ISR-603. Образцы носителя и катализаторов изучали в естественно гидратированном состоянии при атмосферных условиях. Перед исследованием все образцы растирали в агатовой ступке до однородного состояния. Спектры поглощения в единицах Кубелки–Мунка [38] регистрировали в области длин волн 200–1000 нм при комнатной температуре, используя в качестве стандарта и разбавителя изучаемых образцов BaSO_4 .

ИК-спектроскопические исследования. Анализ методом Фурье ИК-спектроскопии диффузного отражения (ДО) выполняли на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 (“Люмэкс-Сибирь”, Россия), снабжённом приставкой ДО, в диапазоне 6000–900 см^{-1} . ИК-спектры ДО образцов с гранулами 0,4–0,8 мм регистрировали в кварцевых кюветах, оснащённых отростком с оптическим окошком из фторида кальция, при комнатной температуре. Образцы подвергали предварительной термической обработке: нагревали на воздухе при 400°C в течение 120 мин, затем охлаждали, подсоединяли к вакуумной установке и нагревали до 280°C 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 (5–20 мкмоль/г для адсорбции малых количеств СО), либо отбирали газ при равновесном давлении (0,13 кПа). Отбор СО проводили с использованием низкотемпературной ловушки из жидкого N_2 для предотвращения возможного попадания примесей воды и CO_2 . После регистрации спектра образец вакуумировали и повторяли адсорбцию СО, переходя от меньших количеств СО к большим.

2.4. Каталитические испытания

Реакцию каталитического окисления монооксида углерода осуществляли в проточном режиме в кварцевом реакторе при температурах 50–250°C и атмосферном давлении циклами нагревания–охлаждения. 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 регулировали с помощью программатора Ursamar-RK42 (Германия) и измеряли с помощью прибора “Овен” (Россия). Образцы предварительно прогревали в потоке He при 450°C в течение 60 мин, после чего охлаждали до 50°C. Затем подавали в реактор поток реакционной газовой смеси и проводили тестирование каталитической активности. Температуру изменяли с шагом 20°C и выдерживали при каждом значении в течение 20 мин. Точность поддержания заданной температуры составляла 1°C. Температуру повышали до достижения 100% конверсии и затем также снижали с шагом в 20°C. После уменьшения конверсии до значений ниже 20% повторяли цикл нагревания–охлаждения. Для определения каталитических характеристик использовали данные, полученные во втором цикле охлаждения.

Состав исходной газовой смеси (об. %): 1 CO , 1 O_2 , 98 He . Скорость потока газа составляла 10 мл/мин. Анализ состава газовой смеси на выходе реактора осуществляли с помощью хроматографа Кристалл 2000 (“Хроматэк”, Россия) с детектором по теплопроводности. Для оценки каталитической активности образцов использовали две характеристики: температуру достижения 50% конверсии СО (T_{50} , °C) и кажущуюся скорость реакции (r , моль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{с}^{-1}$) при определенной температуре. Кажущуюся скорость реакции вычисляли по формуле:

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

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

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

где $[\text{CO}]_{\text{вх}}$ и $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ – концентрации СО (об. %) на входе и выходе реактора соответственно.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Текстуальные характеристики

В табл. 1 представлены данные о текстурных характеристиках образцов, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота. Видно, что введение 2,6% меди приводит к уменьшению общей ($S_{\text{общ}}$) и внутренней ($S_{\text{внутр}}$) удельной поверхности по сравнению с исходным цеолитом. Одновременно сокращается объем микропор ($V_{\text{микро}}$). Это говорит о том, что медь занимает позиции преимущественно в каналах цеолита. Как было

Таблица 1. Текстуальные характеристики катализаторов по данным низкотемпературной адсорбции азота

Образец	$S_{\text{общ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внутр}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$
HZSM-5 (Z-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

показано нами ранее [20, 21], модифицирование цеолита ZSM-5 церием (2–4 мас. %), в отличие от меди, практически не влияет на $S_{\text{внутр}}$ и $V_{\text{микро}}$. Однако эти показатели для биметаллических образцов, как видно из табл. 1, уменьшаются с введением церия: чем больше доля церия, тем сильнее сокращаются внутренняя поверхность и объем микропор.

Наблюдаемая закономерность может объясняться совместным проникновением металлов в каналы цеолита и образованием катионных и оксокатионных структур, содержащих медь и церий. Другой возможной причиной может быть блокирование каналов цеолита формирующимися на его поверхности оксидными частицами.

3.2. Электронные состояния металлов по данным РФЭС и ЭПР

РФЭС-спектроскопия. Образцы 2.6Cu/Z-55, 2.6Cu/2Ce/Z-55, 2.6Cu/4Ce/Z-55 были выбраны для исследования состава поверхности и электронного состояния металлов методом РФЭС, который позволяет получить информацию о составе и химическом состоянии атомов в поверхностном слое образца, глубину которого обычно оценивают величиной до 10 нм [39]. Количественные результаты РФЭС приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, концентрация меди на поверхности всех образцов заметно превышает ее объемное содержание, то есть поверхности Cu-содержащих катализаторов обогащены медью. В присутствии церия доля меди на поверхности повышается и растет с увеличением содер-

жания церия в биметаллических образцах. Это может объясняться тем, что церий занимает часть обменных позиций в каналах цеолита и препятствует проникновению туда ионов меди. С другой стороны, ионы меди могут связываться с поверхностными наночастицами диоксида церия CeO_2 или внедряться в его кристаллическую решетку, что также приводит к возрастанию поверхностной концентрации Cu.

В отличие от меди значения поверхностного и объемного содержания церия в образце 2.6Cu/2Ce/Z-55 близки. Однако при дальнейшем увеличении количества Ce до 4 мас. % его поверхностная концентрация повышается (табл. 2).

РФЭС-спектры O1s приведены на рис. 1. Выделяются компоненты α (~530 эВ), β (~531 эВ), γ (532.7–532.9 эВ), δ (>534.8 эВ). Согласно литературным данным, компоненту α относят к O^{2-} (O_α) в кристаллической решетке оксида, β – к адсорбированному кислороду (O_β) [34]. В РФЭС-спектрах всех образцов наибольшей интенсивностью обладает компонента γ , соответствующая атомам кислорода цеолита ZSM-5 [34]. Компонента δ с наиболее высокой энергией связи может быть отнесена к атомам кислорода поверхностных гидроксогрупп [35]. Видно, что компоненты, соответствующие O_α и O_β , растут с увеличением содержания церия. Количественное содержание данных форм кислорода на поверхности приведено в табл. 2. Появление решеточного кислорода O_α при введении церия связано, по-видимому, с формированием на поверхности цеолита наночастиц CeO_2 и, возможно, других оксидных фаз. Одновременно наблюдается повышение содержания адсорбированного кислорода O_β , особенно при переходе от 0 к 2 мас. % Ce. Как было сказано в Разделе 1, различные механизмы окисления CO включают участие решеточного и адсорбированного кислорода. Согласно данным, приведенным ниже в Разделе 3.5, каталитическая активность действительно растет в ряду 2.6Cu/Z-55 < 2.6Cu/2Ce/Z-55 < 2.6Cu/4Ce/Z-55 одновременно с увеличением содержания O_α и O_β .

Таблица 2. Содержание металлов и различных форм кислорода на поверхности моно- и биметаллических катализаторов Cu/Ce/ZSM-5 по данным РФЭС

Образец	Относительное атомное содержание × 100			
	Cu/Si	Ce/Si	O_β/O	O_α/O
2.6Cu/Z-55	5.3 (2.5)	0	0.9	0.7
4Ce/Z-55*	0	4.0 (1.8)	3.2	2.1
2.6Cu/2Ce/Z-55	6.7 (2.5)	0.8 (0.9)	3.2	2.1
2.6Cu/4Ce/Z-55	9.3 (2.5)	3.1 (1.8)	3.9	3.8

* Данные работы [20].

Примечание. В скобках приведены соответствующие объемные содержания металлов.

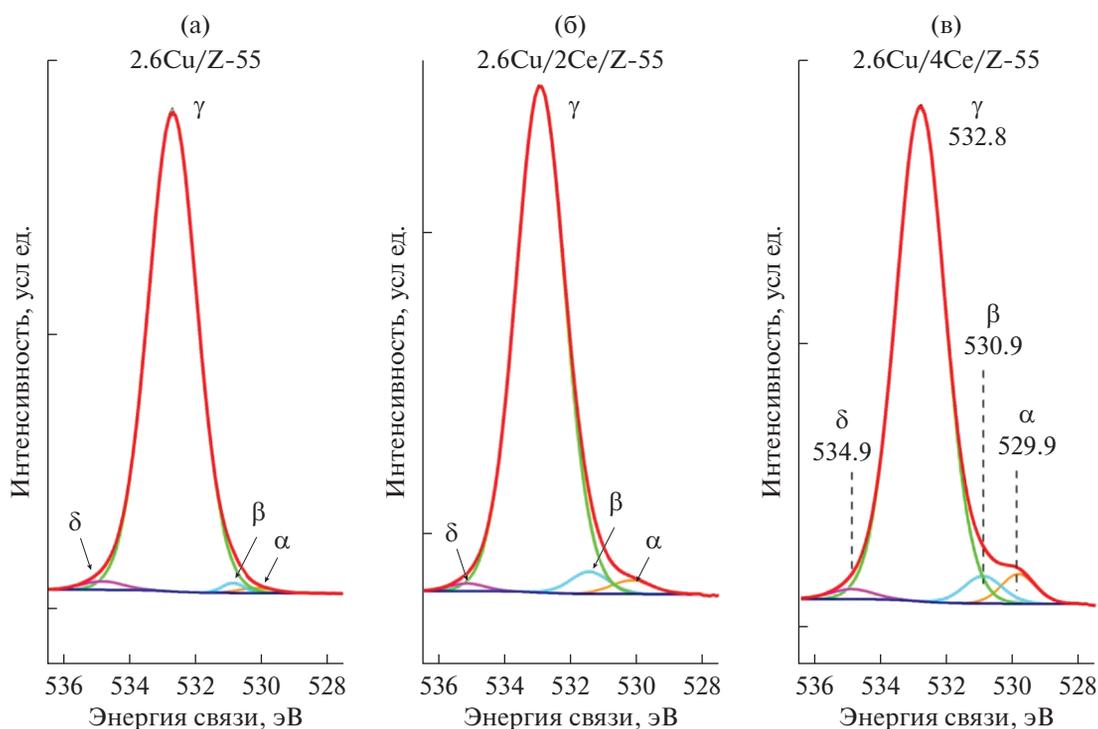


Рис. 1. РФЭ-спектры O1s образцов 2.6Cu/Z-55 (а); 2.6Cu/2Ce/Z-55 (б); 2.6Cu/4Ce/Z-55 (в).

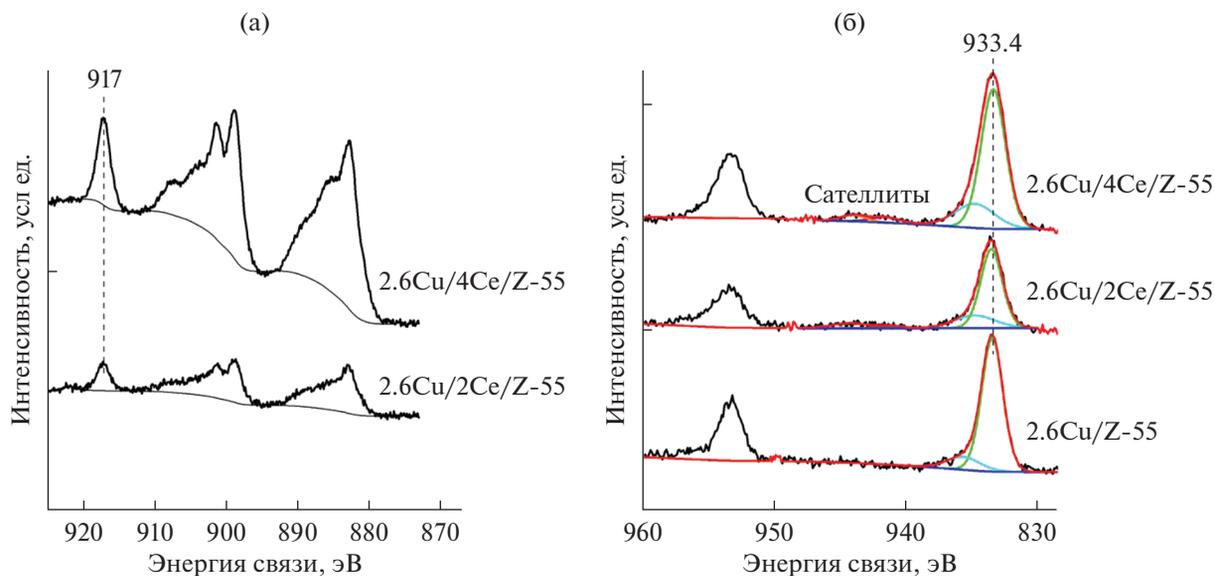


Рис. 2. РФЭ-спектры Ce3d (а) и Cu2p (б) образцов 2.6Cu/Z-55, 2.6Cu/2Ce/Z-55 и 2.6Cu/4Ce/Z-55.

РФЭ-спектры Ce3d и Cu2p представлены на рис. 2а и 2б. Анализ спектров показывает, что в образцах присутствует как Ce³⁺, так и Ce⁴⁺, доли атомов церия в соответствующих электронных состояниях приведены в табл. 3. Доля Ce⁴⁺ оказывается максимальной в образце 2.6Cu/2Ce/Z-55, составляя 69%. Монометаллический образец 4Ce/Z-55 содер-

жит только около 50% Ce⁴⁺. Это говорит о наличии окислительно-восстановительного взаимодействия между медью и церием. Влияние меди на состояние церия сильнее проявляется в случае образца с более высоким атомным отношением Cu/Ce.

В представленных на рис. 2б спектрах Cu2p можно выделить компоненты с энергиями связи

Таблица 3. Степени окисления металлов в образцах катализаторов по данным РФЭС

Образец	Атомное отношение Cu/Ce на поверхности (в объеме)	Доли атомов в различной степени окисления, %			
		Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺
4Ce/Z-55*	—	51	49	—	—
2.6Cu/Z-55	—	—	—	87	13
2.6Cu/2Ce/Z-55	8.4 (3)	31	69	69	31
2.6Cu/4Ce/Z-55	3 (1.5)	37	63	73	27

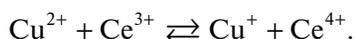
* Данные работы [20].

Прочерки означают, что в составе соответствующих образцов присутствует только один металл (Cu либо Ce).

933.4 и ~935 эВ, относящиеся, соответственно, к Cu⁺ и Cu²⁺ [35]. Известно, что спутники с энергией связи 941–944 эВ характерны только для Cu²⁺ [40]. Их низкая интенсивность в приведенных спектрах указывает на высокое содержание Cu⁺, особенно в монометаллическом образце 2.6Cu/Z-55. В табл. 3 приведены рассчитанные из спектров доли меди в разных степенях окисления, однако эти данные могут не отражать истинное электронное состояние металла, поскольку под действием рентгеновского излучения в РФЭС ионы меди способны легко восстанавливаться. Тем не менее, в биметаллических образцах, как видно из табл. 3, восстановление Cu²⁺ происходит в меньшей степени. Вероятно, в присутствии церия электронное состояние ионов меди оказывается более стабильным.

Спектроскопия ЭПР. Для того чтобы лучше понять электронное состояние меди, образцы катализаторов исследовали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Ионы Cu²⁺ являются парамагнитными центрами, которые проявляются в спектрах ЭПР, в том числе и при комнатной температуре, в то время как ионы Cu⁺ не дают сигнала ЭПР. Некоторые Cu²⁺-содержащие оксокатионы также ЭПР-невидимы [27, 41, 42]. В отличие от РФЭС, метод ЭПР спектроскопии позволяет определить количество ионов Cu²⁺ во всем объеме образца. Доли ЭПР-активной Cu²⁺ по отношению к общему содержанию меди приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что в образцах, приготовленных на основе низкокремнистого цеолита Z-30, практически вся медь находится в виде изолированных катионов Cu²⁺, в то время как в катализаторах на основе цеолита Z-55 доля ЭПР-активной Cu²⁺ составляет не более 75% и монотонно снижается с ростом содержания церия в образцах. Это может быть связано как с повышением доли меди в оксокатионных комплексах при увеличении соотношения (Cu + Ce)/Al, так и с протекающим окислительно-восстановительным процессом:



Возрастание доли Ce⁴⁺, определяемого методом РФЭС в биметаллических образцах (особенно с более высоким отношением Cu/Ce) по сравнению с монометаллическим 4Ce/Z-55 (табл. 3) указывает на факт такого взаимодействия на внешней поверхности. Однако, учитывая уменьшение объемного содержания ЭПР-активных ионов Cu²⁺ в присутствии церия, нельзя исключить протекания подобного процесса и внутри каналов цеолита.

При приготовлении биметаллических катализаторов некоторая часть ионов Ce³⁺ проникает внутрь каналов цеолита и занимает обменные позиции, формируя там оксо- или гидроксокатионы, в то время как другая часть остается на внешней поверхности и формирует наночастицы CeO₂ [20]. Введенные затем катионы меди Cu²⁺ могут занять оставшиеся свободными ионообменные позиции цеолита, образовать фазу CuO на поверхности носителя, а также внедриться в решетку CeO₂, создавая дефекты.

3.3. Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО)

В отличие от РФЭС, метод ЭСДО, как и ЭПР, позволяет характеризовать среднее состояние металлов во всем объеме катализатора [38], а не только в той его части, которая локализована на его внешней поверхности. На рис. 3 представлены результаты исследования моно- и биметалли-

Таблица 4. Содержание Cu²⁺ в образцах по данным ЭПР

Образец	M/Al*	Cu _{ЭПР} ²⁺ /Cu, %
2.6Cu/Z-55	0.70	74
2.6Cu/1Ce/Z-55	0.82	69
2.6Cu/4Ce/Z-55	1.19	62
2.6Cu/6Ce/Z-55	1.43	55
2.6Cu/Z-30	0.39	~100
2.6Cu/3Ce/Z-30	0.60	~100

* Атомное отношение суммарного содержания введенных металлов к содержанию алюминия в цеолите (Cu + Ce)/Al.

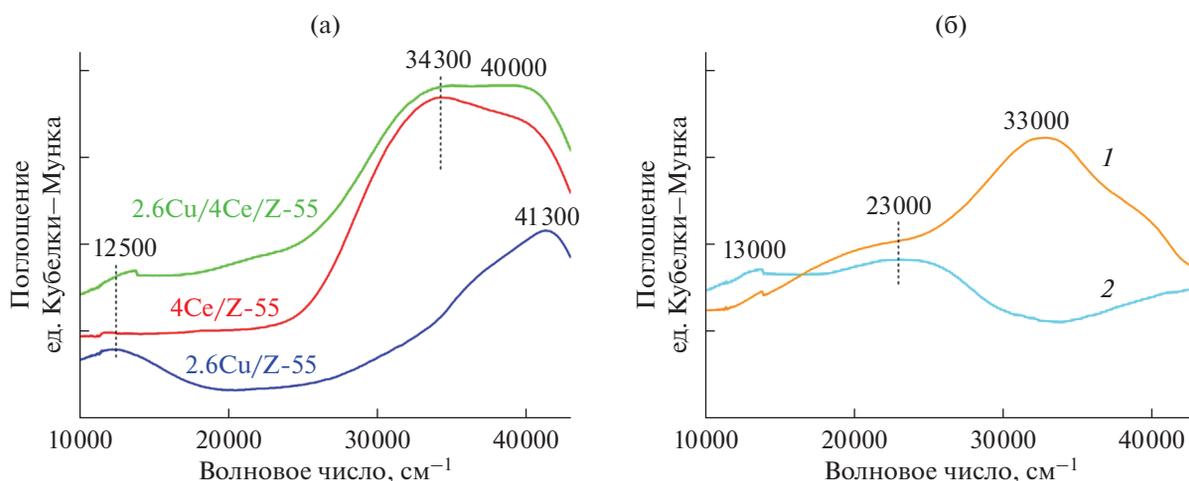


Рис. 3. Электронные спектры ДО образцов 2.6Cu/Z-55, 4Ce/Z-55, 2.6Cu/4Ce/Z-55 (а); разностные спектры, полученные вычитанием спектров монометаллических образцов 2.6Cu/Z-55 (1) и 4Ce/Z-55 (2) из спектра биметаллического образца 2.6Cu/4Ce/Z-55 (б).

ческих образцов методом электронной спектроскопии ДО. Спектры моно- и биметаллических образцов 2.6Cu/Z-55, 4Ce/Z-55 и 2.6Cu/4Ce/Z-55 показаны на рис. 3а. Полосы поглощения, которые по литературным данным наблюдаются в электронных спектрах медь- и церийсодержащих цеолитов и систем CuO/CeO₂, с соответствующими отнесениями приведены в табл. 5.

Полоса поглощения (п. п.) в районе 12500 см⁻¹ в спектре монометаллического медьсодержащего образца 2.6Cu/Z-55 (рис. 3а) 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

Таблица 5. Отнесение полос поглощения в электронных спектрах по литературным данным

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение	Ссылки
12000–12700	<i>d</i> → <i>d</i> -переходы Cu ²⁺ в октаэдрическом окружении	[23, 25, 28, 41, 42]
13500–15600	<i>d</i> → <i>d</i> -переходы Cu ²⁺ в искаженно-октаэдрическом, плоскоквдратном и квадратно-пирамидальном окружении; присутствие других лигандов помимо H ₂ O	[25, 42, 43]
15000–17000 22500	Интервалентные переходы Cu ²⁺ –Cu ⁺	[28]
18000–23000	ППЗ цепочечных структур ...O ²⁻ ...Cu ²⁺ ...O ²⁻ ...Cu ²⁺ ...O ²⁻ в каналах цеолита	[28]
17500–25000 22500	ППЗ Cu ⁺ [Cu–O–Cu] ²⁺	[42, 43] [42]
27400–32000	Оксокатионы и CuO _x -подобные кластеры различного размера и нуклеарности в каналах цеолита	[28, 41, 42]
33100	[Cu ₃ (μ-O) ₃] ²⁺	[42]
38500–38800	[Cu(II)(OH) _n] ^{2m-n}	[41, 42]
>40000	ППЗ O _{цеол} → Cu ²⁺	[23, 41, 42]
28600–29000	CeO ₂ в агрегированном состоянии или в виде наночастиц	[43, 44]
34500–35700 >40000	ППЗ O → Ce ⁴⁺ ППЗ O → Ce ³⁺ или <i>f</i> → <i>d</i> -переходы Ce ³⁺	

меди $O_{\text{цеол}} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Асимметричность наблюдаемой п. п. может быть связана с вкладом ППЗ в полиядерных комплексах $\text{Cu}(\text{II})$. 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 полиядерных комплексов, также расположенных в каналах цеолита. Это согласуется с данными ЭПР, по которым около 74% меди в данном образце является ЭПР-видимой.

Образец 4Ce/Z-55 отличается отсутствием поглощения в видимой области, при этом в УФ-области спектра наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения ($34000\text{--}40000\text{ см}^{-1}$), представляющая собой суперпозицию полос, относящихся к разным состояниям церия (табл. 5). Можно сделать вывод о присутствии в 4Ce/Z-55 как Ce^{4+} , так и Ce^{3+} , что соотносится с данными РФЭС. Отсутствие полос поглощения в районе 29000 см^{-1} , характерных для объемной фазы и агрегатов наночастиц CeO_2 , возможно говорит о высокой степени дисперсности церия на поверхности катализатора.

В спектре 2.6Cu/4Ce/Z-55 заметны особенности, характерные для спектров монометаллических медь- и церийсодержащих образцов. Однако электронное состояние металлов в биметаллических катализаторах меняется. Различия можно увидеть при анализе разностных спектров (рис. 3б), полученных 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+} (табл. 5). Таким образом, в присутствии меди в биметаллическом катализаторе церий оказывается преимущественно в степени окисления +4, что согласуется и с данными РФЭС (табл. 3). С другой стороны, в той же области спектра могут наблюдаться и полосы переноса заряда в полиядерных оксокомплексах меди в каналах цеолита. Маловероятно, что введение церия способствует формированию подобных структур, учитывая, что по данным РФЭС в присутствии церия медь в значительной степени выходит на поверхность. Однако нельзя исключать, что вклад в данную высокочастотную п. п. вносит медь, входящая в состав смешанных оксокаатионов с церием.

На разностном спектре 2 (рис. 3б), полученном вычитанием спектра 4Ce/Z-55 из спектра образца 2.6Cu/4Ce/Z-55, имеется полоса $d \rightarrow d$ -переходов ионов Cu^{2+} (около 13000 см^{-1}). Небольшой сдвиг в сторону уменьшения длины волны по сравнению со спектром монометаллического об-

разца 2.6Cu/Z-55 возможно связан с изменением (искажением геометрии) координационного окружения ионов меди, что может происходить по причине взаимодействия с церием. В обоих разностных спектрах 1 и 2 (рис. 3б) проявляется новая широкая полоса в районе 23000 см^{-1} . Она соответствует частицам, которые отсутствуют в монометаллических образцах и образуются при взаимодействии меди и церия. В этой области спектра могут наблюдаться полосы поглощения Cu^+ (табл. 5).

Таким образом, в биметаллическом образце происходит изменение координационного окружения ионов меди и окислительно-восстановительное взаимодействие меди и церия, приводящее к появлению ионов Cu^+ и повышению содержания Ce^{4+} . В пользу этого также говорит уменьшение содержания ионов Cu^{2+} в образцах по данным ЭПР, а также увеличение отношения $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (по крайней мере, в поверхностном слое образцов до 10 нм) по данным РФЭС. Более детальную информацию об электронном и координационном состоянии ионов меди можно получить методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО.

3.4. ИК-спектроскопия адсорбированного СО

По данным электронной спектроскопии (Раздел 3.3) 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 [27, 28]. При термообработке на воздухе происходит дегидратация; при последующем термовакуумировании, необходимой стадии для исследований катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированных зондовых молекул, часть меди (II), находящейся в форме оксокаатионов $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$, может претерпевать самовосстановление до ионов меди (I), сопровождающееся отщеплением кислорода [27, 29, 30, 33]:



В результате основным электронным состоянием меди, наблюдаемым методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО, будет Cu^+ , хотя по данным ЭПР и электронной спектроскопии в тех же образцах, не прошедших термовакуумную обработку, регистрируется наличие значительного количества ионов Cu^{2+} . Кроме того, известно, что комплексы $\text{Cu}^{2+}-\text{CO}$ обладают низкой стабильностью и поэтому могут обнаруживаться лишь при низких температурах или высоких давлениях СО [45, 46]. Карбонильные комплексы катионов

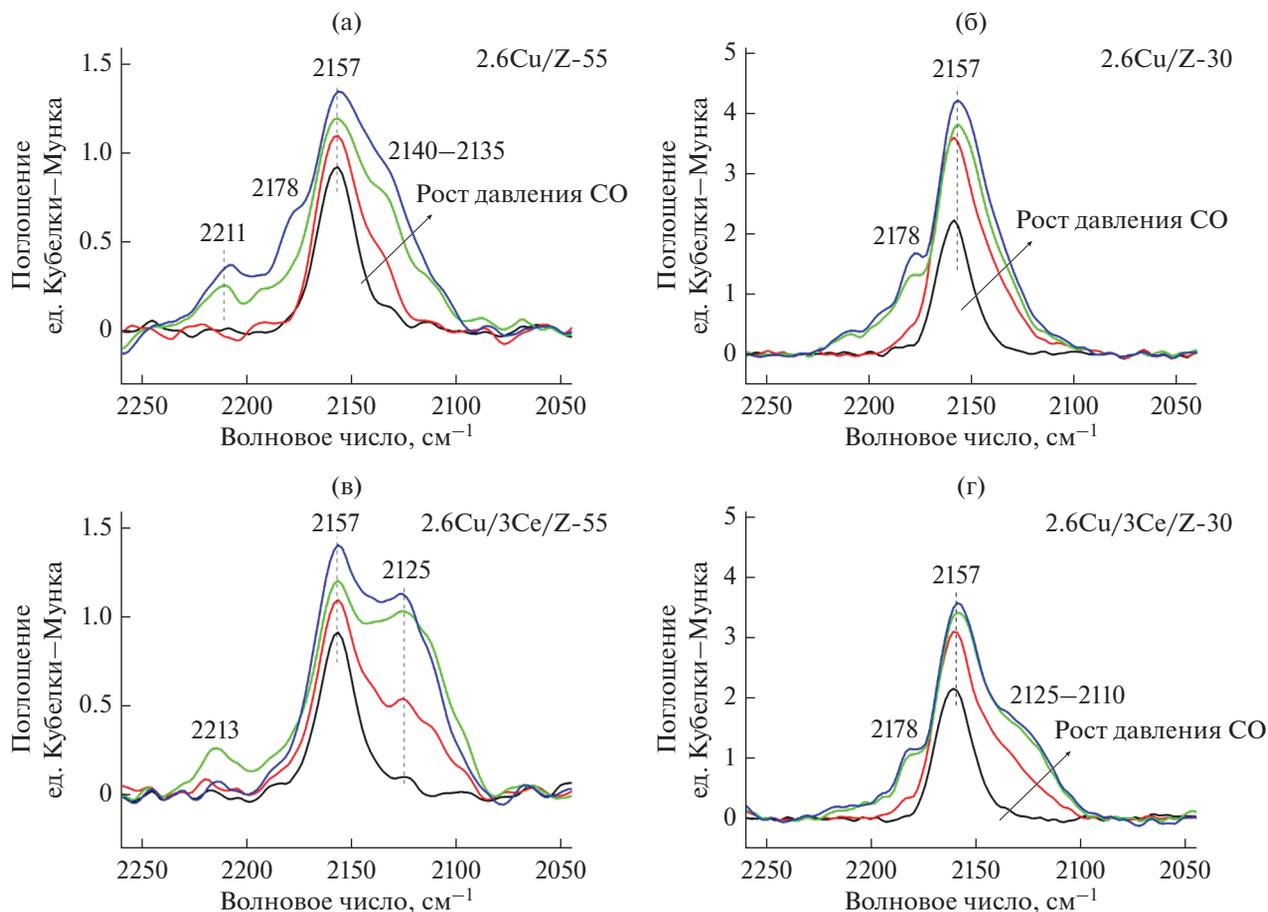


Рис. 4. ИК-спектры ДО монометаллических 2.6Cu/Z-55 (а), 2.6Cu/Z-30 (б), и биметаллических образцов 2.6Cu/3Ce/Z-55 (в) и 2.6Cu/3Ce/Z-30 (г) после адсорбции разных количеств СО (5, 10, 15 мкмоль/г) и при равновесном давлении СО 0.13 кПа.

черия характеризуются также слабой стабильностью и низкой интенсивностью соответствующих полос [20], поэтому проявление в ИК-спектрах карбониллов черия в присутствии карбониллов Cu^+ маловероятно.

На рис. 4а и 4б показаны спектры СО, адсорбированного на монометаллических образцах 2.6Cu/Z-55 и 2.6Cu/Z-30. После адсорбции самой малой порции СО (5 мкмоль/г) в спектрах обоих образцов заметна лишь одна полоса 2157 cm^{-1} , соответствующая комплексам СО с ионами Cu^+ , расположенными в ионообменных позициях цеолита [26, 45]. При увеличении дозы вводимого СО в спектрах обоих образцов появляются новые полосы, характеризующие, по-видимому, более слабые адсорбционные центры. В высокочастотной области (2211 cm^{-1}) проявляются п. п. СО, обусловленные присутствием Льюисовских центров цеолита (Al^{3+}) [47]. Плечо в районе 2178 cm^{-1} может относиться как к комплексам Cu^{2+} -СО, так и к симметричным колебаниям СО в бикарбонильном комплексе $\text{Cu}^+(\text{CO})_2$ [26, 45]. В низкоча-

стотной области спектра 2.6Cu/Z-55 (рис. 4а) отмечается появление плеча 2140–2135 cm^{-1} , интенсивность которого растет с увеличением давления СО. Это указывает на наличие на поверхности 2.6Cu/Z-55 еще одного типа центров, возможно ионов Cu^+ , ассоциированных с оксидными частицами или оксокомплексами [48]. В то же время в спектре более низкокремнистого цеолита 2.6Cu/Z-30 с тем же содержанием меди (рис. 4б) новых полос поглощения не наблюдается, что свидетельствует о более однородном распределении ионов меди в этом образце.

Таким образом, можно говорить о почти исключительном расположении меди в ионообменных позициях образца 2.6Cu/Z-30, что подтверждается и данными ЭПР (табл. 4). Из таблицы видно, что в композитах, приготовленных на основе цеолита Z-30, практически вся медь изначально находится в виде ионов Cu^{2+} . При термовакуумной обработке в результате процессов дегидратации, агрегации и самовосстановления они переходят в Cu^+ , по-прежнему оставаясь в ионооб-

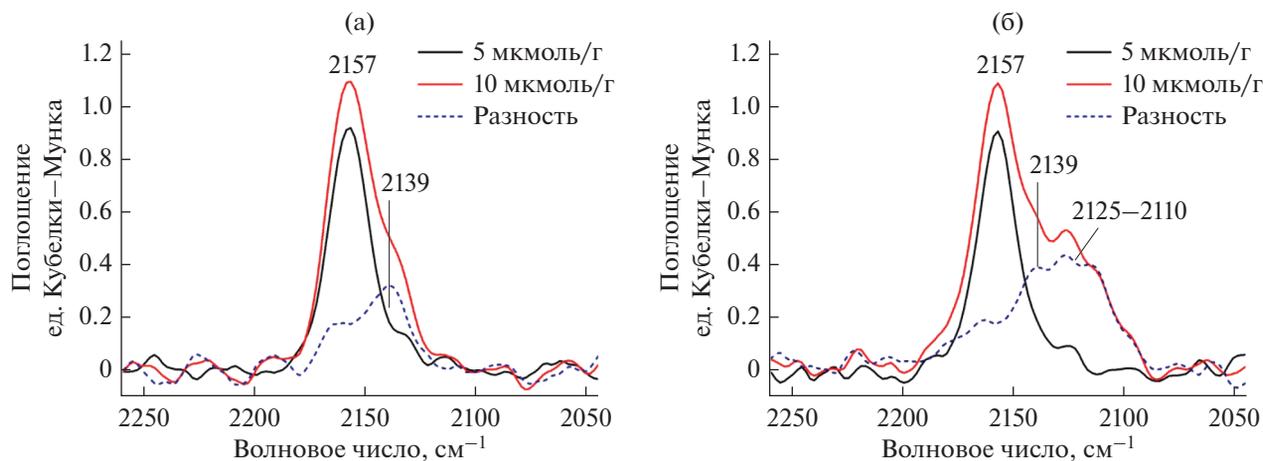


Рис. 5. ИК-спектры ДО образцов 2.6Cu/Z-55 (а) и 2.6Cu/3Ce/Z-55 (б) после адсорбции разных количеств СО (5 и 10 мкмоль/г) и их разностные спектры.

менных позициях, количество которых определяется содержанием атомов алюминия в цеолите. 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 основе цеолитов с разным силикатным модулем, приведены на рис. 4в и 4г. Наибольшую интенсивность в них также имеет п. п. 2157 cm^{-1} , относящаяся к Cu^+ в ионообменных позициях. Однако в спектре 2.6Cu/3Ce/Z-55 (рис. 4в) также присутствует новая п. п. в районе 2125 cm^{-1} , растущая с увеличением давления СО. В спектре 2.6Cu/3Ce/Z-30 (рис. 4г) новые п. п. в низкочастотной области также заметны, хотя и менее ярко выражены. При повышении дозы вводимого СО интенсивности этих полос возрастают в спектрах обоих образцов. В случае монометаллических катализаторов, как видно из рис. 4а и 4б, полосы в этой области вообще отсутствуют, что может указывать на формирование в присутствии церия новых типов адсорбционных центров меди.

Для более точного отнесения появляющихся новых полос поглощения в спектре 2.6Cu/3Ce/Z-55 проведен анализ разностных спектров (рис. 5а и 5б), полученных вычитанием спектров, зарегистрированных при малом количестве вводимого СО (5 мкмоль/г), из тех, что соответствуют большему количеству адсорбированного СО (10 мкмоль/г).

На разностном спектре монометаллического образца 2.6Cu/Z-55 (рис. 5а) видна п. п. 2139 cm^{-1} . Согласно [48], полосы поглощения в этой области не характерны для цеолитов с низким содержанием меди и с большей вероятностью наблюдаются при превышении обменной емкости ($\text{Cu}/\text{Al} > 0.5$ для 2.6Cu/Z-55). Авторы [48] относят такую п. п. к “ассоциированным” ионам Cu^+ . По-

добная полоса проявляется и в спектрах медь-модифицированного силикалита-1 [49]. С другой стороны, полоса в этой области (2138 cm^{-1}) характерна для трикарбонильного комплекса $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$ [26, 45]. Однако образование трикарбонила Cu^+ регистрируется только при низких температурах [45] и в условиях нашего эксперимента маловероятно. В разностном спектре биметаллического образца 2.6Cu/3Ce/Z-55 (рис. 5б) наряду с вышеупомянутой полосой 2139 cm^{-1} явно видны новые п. п. в области 2125–2110 cm^{-1} , которые обычно относят к Cu^+ на различных оксидных поверхностях [46, 50]. Так, для CuO, подвергнутого окислительной обработке, характерна частота колебаний адсорбированного СО 2120 cm^{-1} , в спектрах $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ отмечены полосы в диапазоне 2138–2110 cm^{-1} , а в спектрах Cu/ZrO_2 – полосы Cu^+-CO в области 2120–2097 cm^{-1} [46, 50].

Влияние церия на электронное состояние меди хорошо видно при сравнении спектров моно- и биметаллических образцов на основе цеолитов с разным силикатным модулем, записанных при одинаковом количестве адсорбированного СО (рис. 6). Здесь же приведены разностные спектры, полученные вычитанием спектров монометаллических образцов из таковых биметаллических композитов.

На обоих разностных спектрах (рис. 6а и 6б) вне зависимости от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ заметна одна широкая новая полоса с максимумом около 2119 cm^{-1} . Однако доля ионов Cu^+ , характеризующихся этой полосой в спектре, оказывается выше в случае образца 2.6Cu/3Ce/Z-55 по сравнению с композитом 2.6Cu/3Ce/Z-30 с более низким силикатным модулем, в чем можно убедиться, сравнивая рис. 6а и 6б. То есть, доля ионов Cu^+ , появляющихся в присутствии церия и рас-

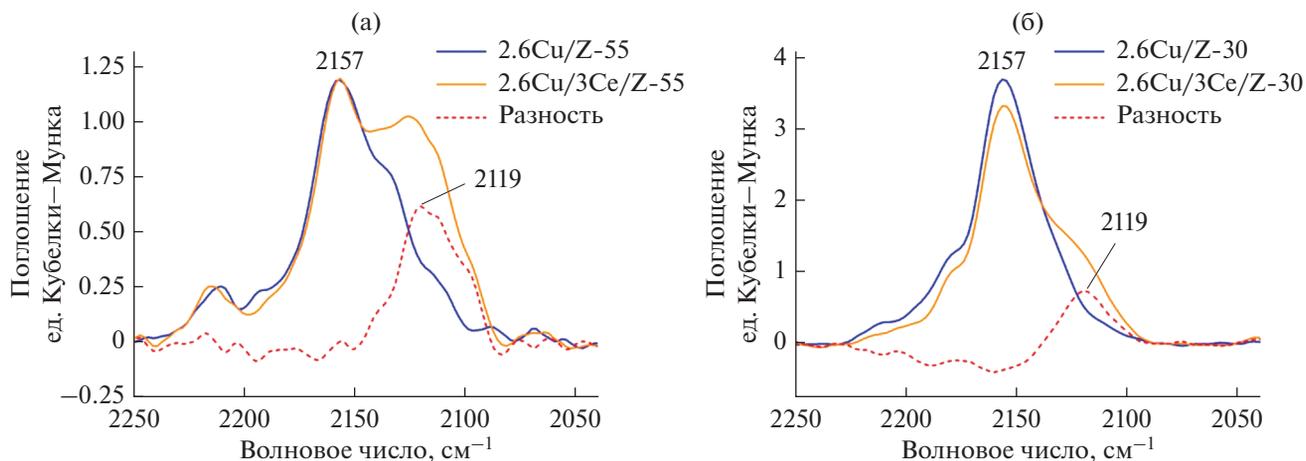


Рис. 6. ИК-спектры ДО после адсорбции порции СО (20 мкмоль/г) на образцах: 2.6Cu/Z-55, 2.6Cu/3Ce/Z-55 и их разность (а); 2.6Cu/Z-30, 2.6Cu/3Ce/Z-30 и их разность (б).

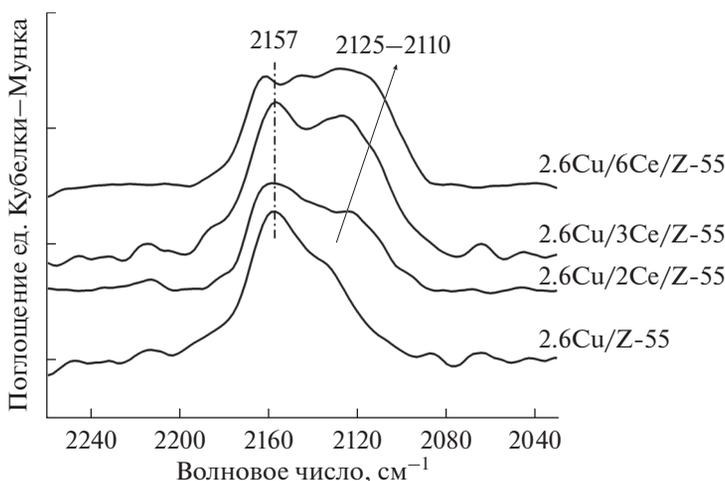


Рис. 7. ИК-спектры ДО образцов Cu/Ce/Z-55 после адсорбции СО при равновесном давлении 0.13 кПа и последующем вакуумировании до 1×10^{-2} кПа.

положенных предположительно на оксидной поверхности, увеличивается при уменьшении количества атомов алюминия в цеолите. Рассмотрим зависимость интенсивности данной полосы от содержания церия.

На рис. 7 приведены спектры 2.6Cu/Ce/Z-55 образцов, в состав которых входит церий в различных количествах, 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 композитов после вакуумирования. При этом их интенсивность растет с повышением содержания церия от 2 до 6 мас. %. В спектре образца 2.6Cu/6Ce/Z-55 относительная интенсивность этих п. п. 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 возрастает количество ионов Cu⁺, связанных с поверхностью оксидных частиц (по-видимому, CeO₂). Это согласуется с данными РФЭС, которые свидетельствуют, что рост содержания церия приводит к появлению на поверхности катализаторов решеточного кислорода оксидных фаз, и, кроме того, к выходу атомов меди на поверхность (табл. 2).

Как будет показано ниже, одновременно с появлением ионов Cu⁺, связанных с поверхностью формирующихся оксидных частиц, повышается и каталитическая активность образцов в окислении СО, что обусловлено возникновением нового типа активных центров. Отметим, что пробопод-

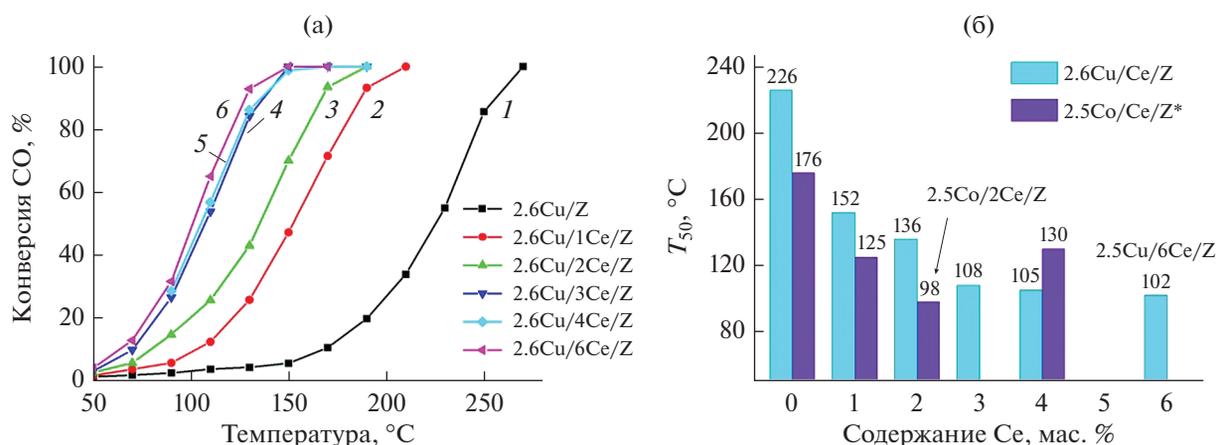


Рис. 8. а – Конверсия СО в зависимости от температуры на катализаторах: 1 – 2.6Cu/Z-55; 2 – 2.6Cu/1Ce/Z-55; 3 – 2.6Cu/2Ce/Z-55; 4 – 2.6Cu/3Ce/Z-55; 5 – 2.6Cu/4Ce/Z-55; 6 – 2.6Cu/6Ce/Z-55; б – температуры 50% конверсии СО (T_{50}) в присутствии образцов 2.6Cu/Ce/Z-55 (светлые столбики), для сравнения приведены T_{50} для аналогичных кобальт-содержащих катализаторов (данные работы [20]).

готовка перед каталитическими испытаниями включает предварительное прокаливание образцов 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/Z, действительно формируются в условиях каталитических испытаний и могут играть существенную роль в катализе.

3.5. Каталитическое окисление монооксида углерода

На рис. 8а представлены зависимости конверсии СО от температуры на катализаторах 2.6Cu/Ce/Z-55

с различным содержанием церия (0–6 мас. %). Кажущиеся скорости реакции окисления СО при 130°C, рассчитанные на 1 г катализатора и на 1 г меди, а также температуры достижения 50% конверсии СО приведены в табл. 6.

Монометаллический катализатор 2.6Cu/Z-55 малоактивен в окислении СО: конверсия 50% достигается на нем при 226°C. Монометаллические Се-содержащие катализаторы проявляют еще более низкую активность: T_{50} на 4Ce/Z-55 составляет 240°C [20]. Однако введение уже 1 мас. % церия оказывает существенное влияние на каталитические свойства медьсодержащих биметаллических композитов. Из данных рис. 8а и табл. 6 видно, что на 2.6Cu/1Ce/Z-55 значение T_{50} составляет 152°C, т.е. в присутствии даже небольшого коли-

Таблица 6. Кажущиеся скорости окисления СО в смеси 1% СО, 1% O₂, 98% Не при 130°C (в расчете на г катализатора (r_{130}) и на г меди ($r_{130(Cu)}$) и температуры 50%-конверсии СО (T_{50})

Катализатор	Cu : Се (ат. : ат.)	M/Al	T_{50} , °C	$r_{130} \times 10^7$, моль г _{кат} ⁻¹ с ⁻¹	$r_{130(Cu)} \times 10^6$, моль г _{Cu} ⁻¹ с ⁻¹
4Ce/Z-55*	—	0.5	240	<0.05	—
2.6Cu/Z-55	—	0.70	226	0.1	0.5
2.6Cu/1Ce/Z-55	6	0.82	152	0.8	3.0
2.6Cu/2Ce/Z-55	3	0.94	136	1.3	5.0
2.6Cu/3Ce/Z-55	2	1.07	108	2.5	9.7
2.6Cu/4Ce/Z-55	1.5	1.19	105	2.6	9.9
2.6Cu/6Ce/Z-55	1	1.43	102	2.9	11.1
4.3Cu/4Ce/Z-55	2.5	1.65	98	2.8	6.5
2.6Cu/Z-30	—	0.39	237	0.4	1.5
2.6Cu/3Ce/Z-30	2	0.60	155	0.7	2.7

* Данные работы [20].

Прочерки означают, что в составе соответствующих образцов присутствует только один металл (Cu либо Се).

чества церия этот показатель снижается более чем на 70°C , что свидетельствует о наличии синергического эффекта меди и церия.

Из табл. 6 следует, что скорость окисления СО на биметаллическом катализаторе 2.6Cu/4Ce/Z-55 (2.6×10^{-7} моль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{с}^{-1}$) 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} и 0.05×10^{-7} моль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{с}^{-1}$ соответственно). Данный факт указывает на формирование в биметаллических системах новых активных центров, которые отсутствуют в монометаллических катализаторах. Подобный эффект, наблюдавшийся ранее в кобальт-цериевых системах Co/Ce/ZSM-5, связан, как показано в [20, 21], с формированием в каналах цеолита смешанных оксокатионов кобальта и церия. Представляло интерес проверить, возможно ли, что и в системах Cu/Ce/ZSM-5 синергизм металлов обусловлен аналогичной причиной.

Для проверки этого предположения мы сравнили каталитические активности обеих систем в зависимости от соотношения металлов в катализаторах. На рис. 8б приведены зависимости температуры 50% конверсии СО (T_{50}) на образцах ряда 2.6Cu/Ce/Z-55 и ряда 2.5Co/Ce/Z-55 с различным содержанием церия, в состав которых входит постоянное количество меди или кобальта (2.6 и 2.5 мас. % соответственно). Единственное, что отличает данные ряды – это природа активного компонента (медь или кобальт). Из рис. 8б видно, что увеличение количества церия в системах 2.6Cu/Ce/Z-55 приводит к монотонному снижению T_{50} и, соответственно, возрастанию каталитической активности. При этом наибольшее падение T_{50} (с 226 до 108°C) происходит при повышении содержания Ce с 0 до 3%; дальнейшее увеличение массовой доли Ce до 6% лишь немного (на 6°C) понижает T_{50} . Таким образом, с ростом количества церия T_{50} стремится к предельному значению около 100°C .

Системы на основе кобальта 2.5Co/Ce/Z-55 демонстрируют другую зависимость T_{50} от состава катализатора. Как видно из рис. 8б, она проходит через минимум, соответствующий композиту 2.5Co/2Ce/Z-55 с атомным отношением Co : Ce = 3 : 1. Увеличение количества церия с 2 до 4% приводит к повышению T_{50} , т.е. снижению каталитической активности [20]. Разные зависимости каталитической активности от количественного состава катализаторов Co/Ce/ZSM-5 и Cu/Ce/ZSM-5 указывают на то, 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 оксокатионы металлов в каналах цеолита, то в катализаторах Cu/Ce/ZSM-5 за окисление СО отвечает, по-видимому, другой тип активных центров.

Это предположение подтверждают и данные по влиянию силикатного модуля цеолита на каталитическую активность в окислении СО. Если в случае Co/Ce/ZSM-5 активность катализаторов возрастала при переходе от цеолитов Z-55 к Z-30, поскольку с ростом числа ионообменных позиций в этом ряду увеличивалось и количество кобальтовых и смешанных Co–Ce-оксокатионов [21], то для медьсодержащих аналогов мы наблюдаем другую зависимость. Из табл. 6 видно, что для образцов одинакового состава 2.6Cu/3Ce/Z, приготовленных на цеолитах с разным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, скорость реакции увеличивается более чем в 3 раза (от 0.7×10^{-7} до 2.5×10^{-7} моль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{с}^{-1}$) при переходе от цеолита Z-30 к Z-55. Таким образом, каталитическая активность Cu/Ce/ZSM-5 в окислении СО уменьшается с ростом количества ионообменных позиций в цеолите, что указывает на локализацию медь-цериевых активных центров преимущественно на внешней поверхности катализаторов.

Следует ожидать, что чем больше ионов меди займут позиции в каналах цеолита, тем меньшее их число сможет оказаться в контакте с оксидными частицами на поверхности. При этом для более полного взаимодействия ионов меди и оксида церия атомное соотношение меди и церия, как видно из табл. 6, должно быть близким к 1. Действительно, при увеличении содержания меди более чем в 1.5 раза (от 2.6 до 4.3 мас. %) при фиксированном содержании церия (4 мас. %) происходит лишь незначительное повышение кажущейся скорости реакции (ср. 2.6Cu/4Ce/Z-55 и 4.3Cu/4Ce/Z-55, табл. 6). При отнесении скорости реакции к количеству меди в катализаторе наблюдается ее снижение с 9.9×10^{-6} до 6.5×10^{-6} моль $\text{г}_{\text{Cu}}^{-1} \text{с}^{-1}$. Такой характер зависимости активности системы от доли меди может объясняться недостатком количества церия на поверхности катализатора для связывания возросшего числа ионов меди и формирования дополнительных активных центров.

Итак, для высокой каталитической активности необходимо присутствие на поверхности катализатора достаточного количества наночастиц CeO_2 , с которыми могут связываться ионы меди. О формировании наночастиц кристаллических оксидных фаз свидетельствуют данные РФЭС (табл. 2), которые показывают, что с увеличением содержания церия на поверхности биметаллических катализаторов наблюдается рост доли решеточного кислорода (O_α). Также повышается содержание адсорбированного кислорода (O_β), который может играть важную роль в процессах каталитического окисления. Наблюдаемое обогащение медью поверхности биметаллических систем при возрастании доли церия в катализаторах (табл. 2) также может объясняться взаимодействием

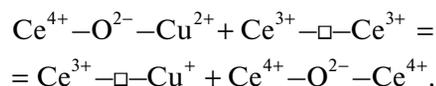
ионов меди с частицами CeO_2 . Наличие окислительно-восстановительного взаимодействия меди и церия подтверждается увеличением доли Ce^{4+} на поверхности биметаллических систем (табл. 3) и одновременным уменьшением количества ионов Cu^{2+} при введении церия (по данным метода ЭПР, табл. 4). Наряду с этим в спектрах ЭСДО биметаллических композитов регистрируется полоса поглощения 23000 см^{-1} (рис. 3б), свидетельствующая о формировании ионов Cu^+ .

Метод ИК-спектроскопии адсорбированного CO , в отличие от вышеупомянутых методов, не позволяет, как уже отмечалось, проследить за изменениями электронного состояния $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ меди. Однако перестройки в координационном окружении катионов меди Cu^+ в присутствии церия явно проявляются в ИК-спектрах биметаллических катализаторов $\text{Cu}/\text{Ce}/\text{Z}$ появлением новой п. п. при 2119 см^{-1} . Относительная интенсивность этой полосы увеличивается с ростом доли церия в катализаторе, а также при повышении отношения Si/Al в цеолите (т.е. уменьшении содержания алюминия в кристаллической решетке) (рис. 6, 7).

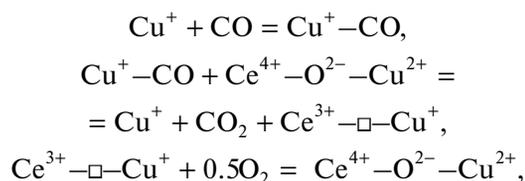
Таким образом, данные ИК-спектроскопии адсорбированного CO в совокупности с результатами исследований катализаторов методами РФЭС, ЭПР и ЭСДО свидетельствуют о возрастании доли ионов Cu^+ , взаимодействующих с оксидными структурами церия, по всей видимости, наночастицами оксидов CeO_2 , формирующихся на поверхности катализаторов. В то же время нельзя исключить, что на электронное и координационное состояние меди может влиять и взаимодействие с оксо/гидроксокатионными структурами церия $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$, CeOH^{2+} , образующимися в каналах цеолита [20, 51]. Однако в условиях относительно низкого содержания церия в изученных катализаторах ($\text{Ce}/\text{Cu} \leq 1$) и высокого силикатного модуля ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$) значимость таких взаимодействий не должна быть большой. Их вклад может повыситься с ростом доли гидроксокатионных структур церия в ионообменных позициях цеолита, что можно ожидать при увеличении количества церия (отношения Ce/Cu) и одновременном уменьшении Si/Al .

В биметаллических системах, рассмотренных в настоящей работе, где Cu/Ce менялось от 6 до 1 при одинаковом содержании меди, основной вклад в формирование активных центров в катализе вносит, по-видимому, взаимодействие катионов меди с наночастицами оксида церия. Доля последних возрастает при снижении Cu/Ce до 1. Одновременно растет и каталитическая активность композитов в окислении CO . Отметим, что предложенное объяснение согласуется с выводами работы [23], авторы которой связывают промотирующий эффект церия в системе $\text{Cu}-\text{Ce}/\text{ZSM}-5$ с

внедрением части ионов меди в решетку CeO_2 . Дефектная структура оксида церия, допированного ионами меди и частично восстановленного в каталитических условиях, содержит $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Можно предположить образование Cu^+ за счет взаимодействия Cu^{2+} с дефектами решетки CeO_2 :



Ионы Cu^+ являются центрами, на которых происходит адсорбция CO , способствующая его последующему окислению [17, 23]:



где \square – кислородная вакансия.

Полученные нами результаты по каталитической активности можно сравнить с данными других исследований. Так, в работе [23] сообщалось, что T_{50} составила 189°C для катализатора, содержащего 2% Cu и 2% Ce на $\text{ZSM}-5$. В нашем случае наиболее близкий по составу образец $2.6\text{Cu}/2\text{Ce}/\text{Z}-55$ превосходит его по активности: $T_{50} = 136^\circ\text{C}$. Измеренная авторами [52] величина T_{50} для катализатора с 5.1% Cu , 15.7% Ce на цеолите 4A была равна 127°C , в то время как наиболее активный образец, изученный в настоящей работе, позволяет достичь 50% конверсии CO при температуре около 100°C . Отметим, что для катализаторов на основе благородных металлов (Pd , Pt) этот показатель находится в диапазоне более высоких температур ($160\text{--}200^\circ\text{C}$) [53–55].

Таким образом, системы $\text{Cu}/\text{Ce}/\text{ZSM}-5$ также могут рассматриваться как перспективные катализаторы полного окисления CO . Их высокая каталитическая активность связана с синергизмом действия меди и церия. В отличие от кобальт-цериевых систем, за каталитическую активность модифицированных медью и церием цеолитов при $\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$ отвечают активные центры, представленные катионами Cu^+ , связанными с поверхностью наночастиц CeO_2 . Однако при увеличении содержания церия в композитах $\text{Cu}/\text{Ce}/\text{ZSM}-5$ вклад оксокатионных структур, формирующихся в каналах цеолита, в синергическое действие двух металлов в катализе окисления CO может возрастать.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серия моно- и биметаллических образцов на основе цеолитов $\text{ZSM}-5$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ и 55), модифицированных медью и церием, была про-

тестирована в реакции окисления СО кислородом. В изученных системах наблюдается ярко выраженный синергический эффект. Зависимость каталитической активности от состава катализаторов, в которых атомное отношение Cu/Se меняется от 6 до 1 при неизменном содержании меди, отличается от аналогичных кобальт-цериевых систем. С увеличением содержания церия от 1 до 6% температура 50% конверсии СО монотонно снижается, стремясь к предельному значению около 100°C. Катализаторы с Cu/Se \geq 1, приготовленные на основе цеолита с более высоким силикатным модулем, проявляют повышенную активность в окислении СО. Методами РФЭС, спектроскопии ЭПР, электронной спектроскопии ДО и ИК-спектроскопии адсорбированного СО показано, что в биметаллических системах происходит окислительно-восстановительное взаимодействие между медью и церием, приводящее к образованию Cu⁺. Ключевую роль в окислении СО играют ионы Cu⁺, связанные с поверхностью частиц CeO₂.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственных заданий МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590090-7 и ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, тема №122040500058-1 (Физика и химия новых наноструктурированных систем и композитных материалов с заданными свойствами). Исследования физико-химических свойств проводились при поддержке Программы развития МГУ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.В. Дворяку и К.И. Маслакову за проведение исследований методами РФЭС и низкотемпературной адсорбции азота. Авторы выражают благодарность Н.А. Чумаковой за помощь в проведении исследований методом ЭПР.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hussain I., Jalil A.A., Hamid M.Y.S., Hassan N.S. // *Chemosphere*. 2021. V. 277. P. 130285.
- Dey S., Dhal G. // *Mater. Sci. Energy Technol*. 2020. V. 3. P. 6.
- Freund H.J., Meijer G., Scheffler M., Schlögl R., Wolf M. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2011. V. 50. № 43. P. 10064.
- Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I. // *Appl. Catal. B: Environ*. 2017. V. 208. P. 116.
- Liu X., Wang A., Wang X., Mou C.Y., Zhang T. // *Chem. Commun*. 2008. № 27. P. 3187.
- Zhang Y., Cattrall R.W., McKelvie I.D., Kolev S.D. // *Gold Bull*. 2011. V. 44. № 3. P. 145.
- Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н., Маслаков К.И., Удалова О.В., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Шилина М.И. // *Изв. АН. Сер. хим*. 2022. № 6. С. 1179.
- Mukri B.D. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 6. С. 716
- Royer S., Duprez D. // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. № 1. P. 24.
- Cui X., Liu J., Yan X., Yang Y., Xiong B. // *Appl. Surf. Sci*. 2021. V. 570. P. 151234.
- Kang M., Song M.W., Lee C.H. // *Appl. Catal. A: Gen*. 2003. V. 251. № 1. P. 143.
- Cam T.S., Omarov S.O., Chebanenko M.I., Sklyarova A.S., Nevedomskiy V.N., Popkov V.I. // *J. Environ. Chem. Eng*. 2021. V. 9. № 4. P. 105373.
- Gao Y., Zhang Z., Li Z., Huang W. // *Chin. J. Catal*. 2020. V. 41. № 6. P. 1006.
- Liu Y., Mao D., Yu J., Zheng Y., Guo X. // *Catal. Sci. Technol*. 2020. V. 10. № 24. P. 8383.
- Shang H., Zhang X., Xu J., Han Y. // *Front. Chem. Sci. Eng*. 2017. V. 11. № 4. P. 603.
- Li P., Chen X., Li Y., Schwank J. // *Catal. Today*. 2019. V. 327. P. 90.
- Lykaki M., Pachatouridou E., Carabineiro S.A.C., Iliopoulou E., Andriopoulou C., Kallithrakas-Kontos N., Boghosian S., Konsolakis M. // *Appl. Catal. B: Environ*. 2018. V. 230. P. 18.
- Chen Y., Liu Y., Mao D., Yu J., Zheng Y., Guo X., Ma Z. // *J. Taiw. Inst. Chem. Eng*. 2020. V. 113. P. 16.
- Shilina M., Rostovshchikova T., Nikolaev S., Udalova O. // *Mat. Chem. Phys*. 2019. V. 223. P. 287.
- Shilina M., Udalova O., Krotova I., Ivanin I., Boichenko A. // *ChemCatChem*. 2020. V. 12. P. 2556.
- Иванин И.А., Кротова И.Н., Удалова О.В., Занавескин К.Л., Шилина М.И. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 6. С. 757. (Ivanin I.A., Krotova I.N., Udalova O.V., Zhanavskiy K.L., Shilina M.I. // *Kinetics and Catalysis*. 2021. V. 62. № 6. P. 798.)
- Яшник С.А., Болтенков В.В., Бабушкин Д.Э., Суровцова Т.А., Пармон В.Н. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 5. С. 628.
- Bin F., Wei X., Li B., Hui K. // *Appl. Catal. B: Environ*. 2015. V. 162. P. 282.
- Pang L., Fan C., Shao L., Song K., Yi J., Cai X., Wang J., Kang M., Li T. // *Chem. Eng. J*. 2014. V. 253. P. 394.
- Dedeczek J., Wichterlowa B. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 10233.
- Zecchina A., Bordiga S., Turnes Palomino G., Scarano D., Lamberti C. // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V.103. P. 3833.
- Turnes Palomino G., Fiscaro P., Bordiga S., Zecchina A., Giamello E., Lamberti C. // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 4064.
- Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Anufrienko V.F. // *Catal. Today*. 2005. V. 110. P. 310.
- Ikuno T., Grundner S., Jentys A., Li G., Pidko E., Fulton J., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.A. // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. P. 8759.

30. *Llabres i Xamena F.X., Fiscaro P., Berlier G., Zecchina A., Turnes Palomino G., Prestipino C., Bordiga S., Giamello E., Lamberti C.* // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. P. 7036.
31. *Markovits M., Jentys A., Tromp M., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.* // *Top. Catal.* 2016. V. 59. P. 1554.
32. *Georgiev P.A., Drenchev N., Hadjiivanov K.I., Ollivier J., Unruh T., Albinati A.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 26897.
33. *Adeyiga O., Panthi D., Odoh S.O.* // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. P. 5671.
34. *Zhu Z., Lu G., Zhang Z., Guo Y., Guo Y., Wang Y.* // *ACS Catal.* 2013. V. 3. № 6. P. 1154.
35. *Wang T., Liu H., Zhang X., Guo Y., Zhang Y., Wang Y., Sun B.* // *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 158. P. 199.
36. *Teterin Y.A., Teterin A.Y., Lebedev A.M., Utkin I.O.* // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998. V. 88. P. 275.
37. *Bêche E., Charvin P., Perarnau D., Abanades S., Flamant G.* // *Surf. Interface Anal.* 2008. V. 40. № 3–4. P. 264.
38. *Boehm H.-P., Knözinger H.* Nature and Estimation of Functional Groups on Solid Surfaces / Catalysis: Science and Technology. Eds. *Anderson J.R., Boudart, M.*, Berlin, Heidelberg: Springer, 1983. P. 39.
39. *Stevie F.A., Donley C.L.* // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2020. V. 38. P. 063204.
40. *Biesinger M.C., Lau L.W., Gerson A.R., Smart R.S.C.* // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 257. № 3. P. 887.
41. *Chikunov A., Yashnik S., Taran O., Kurenkova A., Pardon V.* // *Catal. Today*. 2021. V. 375. P. 458.
42. *Gabrienko A., Yashnik S., Kolganov A., Sheveleva A., Arzumanov S., Fedin M., Tuna F., Stepanov A.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 3. P. 2037.
43. *Araújo V.D., Bellido J.D.A., Bernardi M.I.B., Assaf J.M., Assaf E.M.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. № 7. P. 5498.
44. *Zhang Y., Xue M., Zhou Y., Zhang H., Wang W., Wang Q., Sheng X.* // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 29410.
45. *Hadjiivanov K., Knözinger H.* // *J. Catal.* 2000. V. 191. № 2. P. 480.
46. *Hadjiivanov K., Vayssilov G.* // *Adv. Catal.* 2002. V. 47. P. 307.
47. *Шилина М.И., Удалова О.В., Невская С.М.* // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54. № 6. С. 731.
48. *Hadjiivanov K.I., Kantecheva M.M., Klissurski D.G.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. № 22. P. 4595.
49. *Hadjiivanov K., Knözinger H., Milushev A.* // *Catal. Commun.* 2002. V. 3. P. 37.
50. *Davydov A.* Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Ed. *Sheppard N.T.* England: Wiley, 2003. 669 p.
51. *Kim C.W., Kang H.C., Heo N.H., Seff K.* // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. № 43. P. 24501.
52. *Zhang D., Zhang H., Yan Y.* // *Korean J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. № 6. P. 1846.
53. *Hazlett M.J., Mases-Debusk M., Parks II J.E., Allard L.F.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2017. V. 202. P. 404.
54. *Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н., Маслаков К.И., Удалова О.В., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Шилина М.И.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. № 6. С. 1179.
55. *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.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 286. P. 119931.

Synergistic Effect of Catalytic Action of Copper and Cerium in the Oxidation of CO on Modified Zeolites Cu/Ce/ZSM-5

I. A. Ivanin^{1, *}, T. V. Kruchinin¹, O. V. Udalova², M. A. Tedeeva¹, and M. I. Shilina^{1, **}

¹*Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia*

²*Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Kosygina street, 4, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: ivanin.post@gmail.com

**e-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

A series of mono- and bimetallic copper-cerium catalysts based on ZSM-5 zeolite with different aluminium content ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ and 55) was synthesised by incipient wetness impregnation. The copper content was 0–4.3 wt %, and cerium loading varied in the range from 0 to 6 wt %. The obtained composites have been investigated by low temperature N_2 sorption, XPS, EPR spectroscopy, UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, DRIFT spectroscopy of adsorbed CO and tested in the reaction of catalytic oxidation of CO with oxygen. In the systems under study a pronounced synergistic effect of catalytic action of copper and cerium is observed, associated with the redox interaction between the metals. With an increase in the proportion of cerium in bimetallic systems from $\text{Cu} : \text{Ce} = 6$ to $\text{Cu} : \text{Ce} = 1$, the catalytic activity of the composites grows monotonically. The most active catalysts show 50% CO conversion at temperatures of 90–100°C. Decrease in the aluminium content in the zeolite contributes to higher catalytic activity. It has been shown that Cu^+ ions bound to the surface of CeO_2 particles play a key role in catalysis.

Keywords: catalysis, ZSM-5, copper, cerium, CO oxidation, synergism