

УДК 541.128.3 + 66.048.6

КОМПОЗИЦИИ $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Ti}$ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДОЖИГА ДИЗЕЛЬНОЙ САЖИ

© 2011 г. **Н.В. Лебухова**¹,
В.С. Руднев², **П.Г. Чигрин**¹,
К.С. Макаревич¹, **И.В. Луки-
янчук**², **Н.Ф. Карпович**¹

¹ Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН,
Хабаровск

² Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Введение

В связи с разработкой и введением новых экологических стандартов все большее внимание уделяется созданию эффективных катализаторов обезвреживания автомобильных топливных газов. Для очистки выбросов дизельных двигателей, основным токсичным компонентом которых является сажа, введены в эксплуатацию сажевые фильтры. Активные компоненты катализаторов наносят на керамические материалы и металлические поверхности разными способами. Для сцепления катализатора с металлом применяют, как правило, напыляемый оксидный подслои (Al_2O_3 , SiO_2), что создает определенные трудности для образования прочного и равномерного покрытия на изделиях сложной многоканальной формы — сажевых фильтрах. В связи с большой потребностью и перспективой широкомасштабного применения катализаторы дожиг сажи должны быть дешевы, а процесс их получения — прост и высокопроизводителен. В данной работе каталитические покрытия формировали двумя, в сочетании, методами: плазменно-электрохимическим — для получения на металле оксидной пленки

определенного состава и экстракционно-пиролизическим — для нанесения каталитически активного слоя. Плазменно-электрохимический метод (плазменно-электролитическое окисление — ПЭО) позволяет получить оксидные слои сложного химического состава на поверхности вентильных металлов в условиях действия электрических искровых или дуговых разрядов в электролитах [1]. Сущность экстракционно-пиролизического (ЭП) метода заключается в смешивании в требуемых соотношениях органических экстрактов металлов и в их последующем пиролизе на воздухе до образования сложного оксидного соединения [2].

Каталитической способностью к окислению сажи обладают простые (CeO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , CuO) и сложные (LiCrO_2 , CsV_2O_7 , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$) оксиды переходных металлов [3–7], а также оксидные композиты ($\text{Au}-\text{VO}_x/\text{TiO}_2$, KNO_3/ZrO , Cu/Ce/Al/O) [8–10]. Ранее нами показана перспективность использования медно-молибдатных систем разного состава для снижения температуры горения сажи и ЭП метода для их синтеза [11]. Известно, что присутствие щелочных металлов в составе оксидных катализаторов повышает их активность и способность к селективному окислению сажи до CO_2 [12–15]. Промотирующее действие щелочных металлов основано на формировании карбонатных интермедиатов, разложение которых приводит к образованию CO_2 [16, 17]. В этой связи определенный интерес представляет изучение двойного молибдата лития—меди в качестве катализатора окисления сажи. Цель данной работы — исследование характеристик каталитического горения сажи в присутствии молибдата $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и композиций $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Ti}$, нанесенных ЭП методом на оксидированный методом ПЭО титан.

Лебухова Н.В. — канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН (680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153). Тел.: (421) 222-69-56. E-mail: lnv1@yandex.ru.

Руднев В.С. — докт. хим. наук, зав. лабораторией плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН. Тел.: (4232) 75-91-77, факс (423) 231-25-90. E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru.

Чигрин П.Г. — аспирант Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Тел.: (421) 222-69-56. E-mail: katalab@mail.ru.

Макаревич К.С. — канд. техн. наук, науч. сотрудник того же института. Телефон тот же. E-mail: makarevich7@mail.ru.

Лукиянчук И.В. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института химии ДВО РАН. Тел.: (423) 231-25-88, факс (4232) 31-25-90. E-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru.

Карпович Н.Ф. — канд. хим. наук, науч. сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Тел.: (421) 222-69-56. E-mail: knf1992@mail.ru.

Экспериментальная часть

Оксидные покрытия формировали методом ПЭО на проволоках диаметром 1,2 мм и плоских образцах 25×5×1 мм технического титана BT1-0. Предварительная подготовка титановых образцов включала химическое полирование в смеси концентрированных кислот $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 3 : 1$ (по объему) при 70 °С. Титановые образцы подвергали ПЭО при 30 °С в водном электролите, содержащем Na_2SiO_3 и NaOH по 50 ммоль/л. В электрохимическую ячейку помещали катод из Ni-сплава в виде змеевика. Источник тока — управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н, работающий в однополярном режиме. Покрытия на Ti-основах формировали в ходе 10-мин анодной поляризации при средней плотности тока 0,2 А/см²; конечное напряжение формирования — около 280 В.

Для приготовления смеси органических реагентов использовали каприлат меди, полученный экстракцией Cu *n*-каприловой кислотой из водного раствора сульфата меди и гидроксида натрия, комплексное соединение молибдена, образующееся при его экстракции изоамиловым спиртом из водных нитратных насыщенных растворов парамолибдата аммония, и раствор пеларгоната лития в изоамиловом спирте. Растворы органических соединений Cu, Mo и Li смешивали в объемных соотношениях, соответствующих составу $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$, суммарная концентрация металлов в полученном растворе составляла 0,5 мас.%. При синтезе массивного образца медно-литиевого молибдата растворитель из полученной органической системы удаляли в ротационном испарителе при 100 °С и давлении 13 мм. рт. ст. до образования гомогенной пасты, которую затем нагревали в печи на воздухе при 550 °С до постоянства массы образца. Для нанесения $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ оксидированные Ti-пластины и Ti-проволоки погружали на 30 мин в емкость с раствором органических реагентов, а затем — в печь, где выдерживали на воздухе в два этапа: 1 ч при 150 °С для удаления органических растворителей и 1 ч при 550 °С для разложения органических соединений и образования оксидных фаз.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-7 с использованием CuK_α -излучения. Поверхность Ti-пластин и структурные характеристики покрытий исследовали посредством сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа «EVO-40», и атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использова-

нием микроскопа «NTEGRA PRIMA». Каталитическое горение сажи, а также термическое разложение смеси органических реагентов изучали методами термогравиметрического анализа (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в воздушном потоке (50 мл/мин) с использованием прибора «NETZSCH STA 449 F3». Скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин. Синхронно с нагревом образцов контролировали изменение состава газовой фазы с использованием масс-спектрометра «QMS 403 C Aeolos». Были исследованы каталитические свойства дисперсной фазы $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и композиций на Ti-проволоках, покрытых сажей в пламени горелки при сжигании дизельного топлива (ГОСТ 305-82), а также смесей дизельной сажи с $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и, для сравнения, с Al_2O_3 , полученных истиранием в ступке. Каталитическую активность оценивали по температуре максимума (t_m) ДСК-кривых с точностью ± 2 °С. Содержание оксидов CO и CO_2 в газообразных продуктах горения сажи определяли с использованием газоанализатора «Инфракар М-1» (диапазоны измерений CO — $0 \div 7 \pm 0,42$ %, CO_2 — $0 \div 16 \pm 0,96$ %).

Результаты и обсуждение

Процесс пиролиза и последовательность формирования фаз изучали при нагреве пасты, полученной после отгонки растворителя из смеси экстрактов металлов. На начальном этапе нагрева происходит испарение (эндоэффекты на ДСК-кривой) остатков воды и изоамилового спирта ($t_{\text{кип}} = 131,4$ °С). Содержание ионизированных молекул и фрагментов углеводородного состава H_2O^+ , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, CH_3OH^+ , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, C_2H_4 в газовой фазе, оцененное по относительной интенсивности соответствующих линий в масс-спектрах, возрастает в соответствии с фиксированными экстремумами на ДТГ- и ДСК-кривых. Дальнейший подъем температуры приводит к разложению и горению органических соединений. Экзоэффект с максимумом при 313 °С сопровождается потерей массы, в составе газовой фазы появляются продукты окисления органических веществ CO_2 , H_2O , CH_2O и снижается количество кислорода. Следующий экзоэффект с максимумом при 452 °С, при отсутствии существенных изменений на ТГ-кривой, вызван, по-видимому, топочимическими реакциями и кристаллохимическими процессами в системе. Согласно данным РФА (рис. 1), после изотермического отжига пасты экстрактов при 200 °С присутствуют только аморфные фазы, при 310 °С на

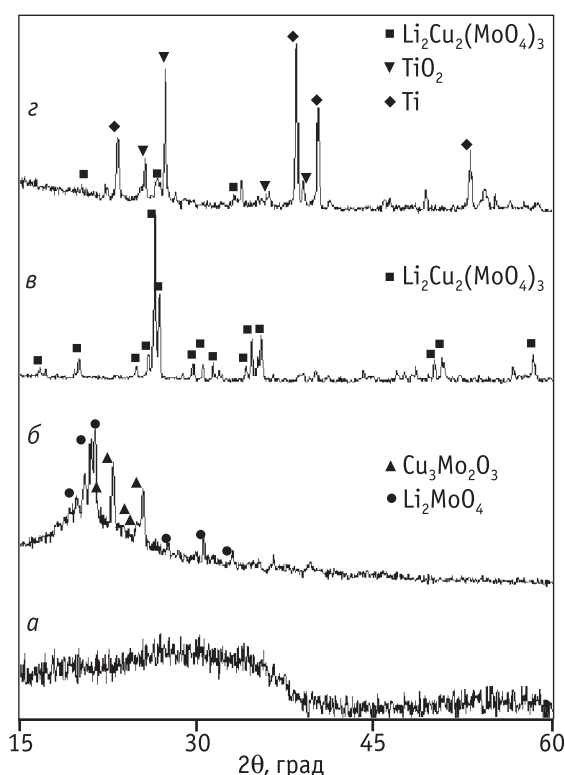


Рис. 1. Рентгенограммы твердофазных продуктов изотермического отжига смеси органических соединений Cu, Mo и Li при 200 °C (а), 310 °C (б), 450 °C (в) и композиции $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Ti}$, полученной после трех циклов ЭП-обработки при 550 °C (з)

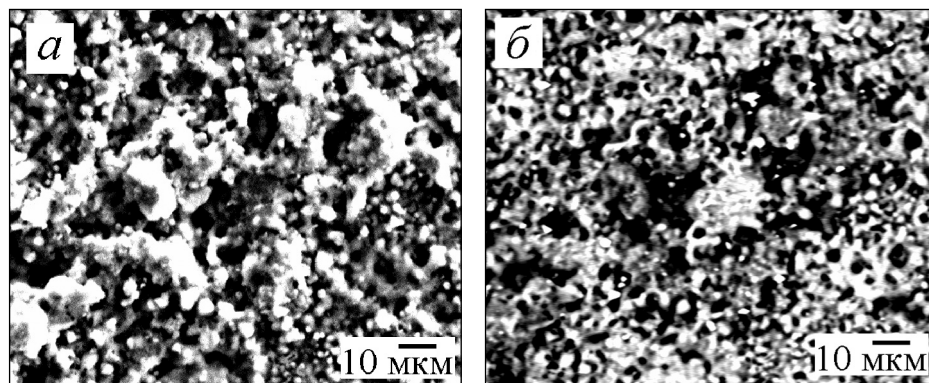
рентгенограмме возникают рефлексы $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и Li_2MoO_4 . Увеличение температуры отжига до 450 °C приводит к образованию соединения $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (согласно ASTM: 45-143).

Толщина ПЭО-покрытий, сформированных в силикатном электролите, составляет 10-12 мкм. По данным рентгеноспектрального микрозондового анализа в составе покрытий присутствуют элементы, ат. %: O — 70,9, Si — 15,6, Ti — 13,1, Na — 0,4. СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытий

представлены на рис. 2. Поверхность довольно шероховатая, имеются выпуклости, впадины, поры — следы электрических пробоев или выходов газовых пузырей. Согласно РФА, покрытия содержат оксид титана в модификациях рутил и анатаз, кристаллических кремнийсодержащих фаз не обнаружено. Вероятно, кремний входит в состав покрытий в виде аморфного кремнезема. Прирост массы оксидированных Ti-пластин, обработанных в смеси органических соединений Li, Cu и Mo с последующим пиролизом при 550 °C, не превышал 0,01—0,03 мас. %. Характерные для фазы $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ дифракционные пики при $2\theta = 26,45$ и $26,49$ град (см. рис. 1, в) регистрируются только после трех циклов пропитки-пиролиза (см. рис. 1, з). На рентгенограмме покрытия присутствуют рефлексы Ti и TiO_2 , в области малых углов рентгеновского спектра просматривается гало, характерное для аморфного оксида кремния.

Представленные на рис. 3 кривые каталитического окисления сажи показывают, что массивный образец $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$, по сравнению с Al_2O_3 , существенно снижает температуру рассматриваемого процесса и обеспечивает более высокую селективность реакции окисления сажи по CO_2 , что позволяет отнести это соединение к весьма эффективным катализаторам дожига дизельных сажевых выхлопов. Процентное отношение $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ в продуктах горения сажи, растертой с катализатором в ступке, снижается до 1,12, а нанесенной на катализатор в пламени горелки при сжигании дизельного топлива — до 3,45, (11,3 в случае сажи, смешанной с Al_2O_3). Сравнение ТГ-кривых 1, 2 показывает, что окисление сажи, нанесенной на поверхность частиц $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ разными способами, начинается от 325 °C, но заметно отличается скоростью и температурным интервалом процесса. Как следует из кривых 1 и 1', 4 и 4' (рис. 4), в обоих случаях, при содержании сажи в образцах до 10 мас. %, ее полное

Рис. 2. СЭМ-изображения; рельефное (а), фазовое (б) представления поверхности ПЭО-покрытий на титане ВТ1-0, полученных в силикатном электролите при $J = 0,2 \text{ А/см}^2$ в течение 10 мин



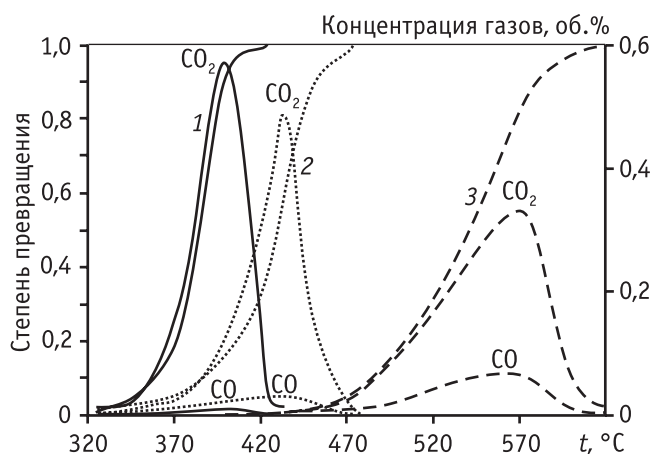


Рис. 3. ДТГ-кривые и концентрации образовавшихся CO и CO₂ при горении сажи в присутствии: 1 – Li₂Cu₂(MoO₄)₃ («тесный» контакт), 2 – Li₂Cu₂(MoO₄)₃ («слабый» контакт), 3 – Al₂O₃ («тесный» контакт)

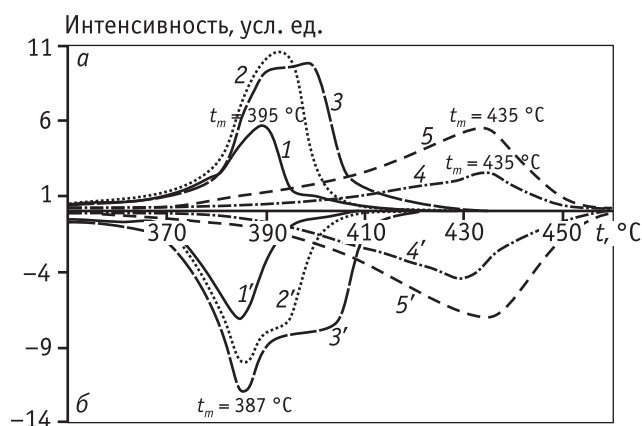


Рис. 4. ДСК- (а) и ДТГ-кривые (б) горения сажи, мас.%, в присутствии Li₂Cu₂(MoO₄)₃: 1, 1' – 10 %, 2, 2' – 15 %, 3, 3' – 20 % («тесный» контакт); 4, 4' – 9,6 %, 5, 5' – 14,3 % («слабый» контакт)

сгорание проходит в одностадийном режиме. Увеличение количества сажи до 15 и 20 мас.% в смесях, полученных растиранием, приводит к уширению и смещению ДСК-сигнала в область более высоких температур (рис. 4, кр. 2 и 3), при этом на соответствующих ДТГ-кривых 2' и 3' хорошо просматриваются двойные пики скорости потери массы образцов. Согласно данным [18], подобное появление двойного пика на кинетических кривых можно объяснить «тесным» и «слабым» контактом сажи с катализатором. Высокая скорость горения и то, что температура первого наблюдаемого максимума кривых 1', 2' и 3' (387 °C) не зависит от соотношения компонентов в составе смеси, позволяют отнести начальный этап

процесса к окислению части сажи, которая находится в непосредственном («тесном») контакте с поверхностью катализатора. Следующий более протяженный участок, интенсивность которого заметно возрастает по мере увеличения процентного содержания сажи в образце, по-видимому, обусловлен замедленным горением сажи, удаленной от катализатора («слабый» контакт). Отсутствие видимых изменений формы и положения максимумов кинетических кривых 4, 4' и 5, 5' (см. рис. 4), соответствующих образцам с разным процентным содержанием сажи, нанесенной в пламени горелки при сжигании дизельного топлива, а также их протяженность и относительно низкая скорость процесса горения указывают на только «слабый» контакт сажи с катализатором.

Исследования каталитического горения дизельной сажи, нанесенной на титановые проволоки в пламени горелки до увеличения массы образца не менее чем на 0,2–0,4 мас.%, представлены на рис. 5. ДСК-кривые имеют пологую форму, сопоставимую с кривыми горения сажи, нанесенной тем же способом на массивный образец катализатора (см. рис. 4), что характерно для «слабого» контакта реагентов. Сажа на образце оксидированного титана без молибдатного покрытия (рис. 5, кр. 4) окисляется от 420 до 570 °C, t_m ДСК-сигнала равна 483 °C. Наблюдаемый каталитический эффект в этом случае, по-видимому, обусловлен присутствием аморфного SiO₂ и высокой пористостью поверхностной оксидной пленки. После однократной обработки оксидированной поверхности титана в растворе органических реагентов (рис. 5, кр. 1) температуры начала и максимальной скорости горения сажи снижаются до ~ 300 и 412 °C, соответственно, что указывает на присутствие катализатора — Li₂Cu₂(MoO₄)₃, проявляющего большую активность на начальном этапе горения, чем массивный образец молибдата (см. рис. 4, кр. 4 и 5). Последующее двух- (рис. 5, кр. 2) и трехкратное (рис. 5, кр. 3) нанесение Li₂Cu₂(MoO₄)₃ приводит к смещению ДСК-кривых в более высокотемпературную область; с увеличением числа циклов пропитки-пиролиза от одного до трех t_m возрастает в последовательности 412, 428, 452 °C. Композиции, полученные однократным нанесением Li₂Cu₂(MoO₄)₃, уже от 300 °C обеспечивают высокую скорость сгорания сажи. После двух циклов экстракционно-пиролизической обработки скорость на начальном этапе процесса становится заметно ниже, после трех — сопоставимой с горением сажи, нанесенной на по-

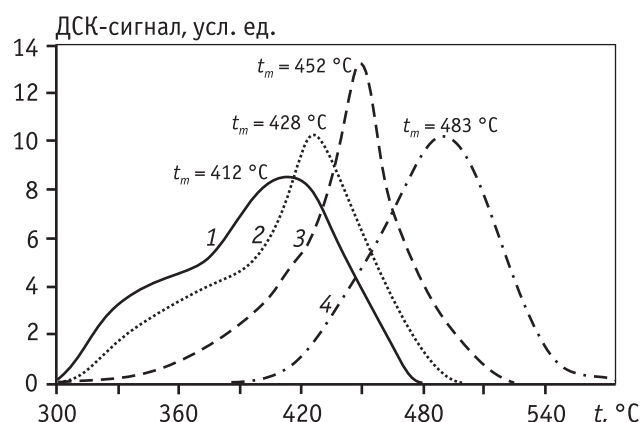


Рис. 5. ДСК-кривые горения сажи, нанесенной на Ti-проволоку, оксидированную методом ПЭО (4), с последующим одно- (1), двух- (2), трехкратным (3) нанесением $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ ЭП-методом

верхность массивного образца молибдата (см. рис. 4, кр. 4 и 5).

Согласно данным атомно-силовой микрофотографии (АСМ), однократное ЭП-нанесение $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ практически не меняет рельеф поверхности оксидированной титановой пластины (рис. 6, а). Оксидная пленка равномерно покрывает Ti-поверхность, состоит из 3–10-мкм кристаллитов, высокопориста, диаметр пор достигает 5–7 мкм. Следующий цикл «пропитка-пиролиз» приводит к образованию округлых 2–3-мкм частиц молибдатной фазы, заполняющих крупные поры оксидного слоя (рис. 6, б). После трехкратной ЭП-обработки рельеф оксидного слоя сглажен; поверхность полностью покрыта крупными кристаллитами фазы $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$, размер которых достигает 4–8 мкм (рис. 6, в). Постепенное снижение скорости окисления сажи с увеличением количества циклов ЭП-обработки оксидированной Ti-проволоки можно объяснить возрастанием размеров кристаллитов молибдатной фазы и, как следствие, заполнением открытых пор оксидной пленки.

Заключение

Сочетанием методов ПЭО и ЭП получены композиции $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Ti}$. Каталитическое окисление сажи исследовано в условиях «тесного» (при растирании реагентов в ступке) и «слабого» (нанесение сажи в пламени горелки при сжигании дизельного топлива) контакта сажи с поверхностью двойного молибдата лития—меди.

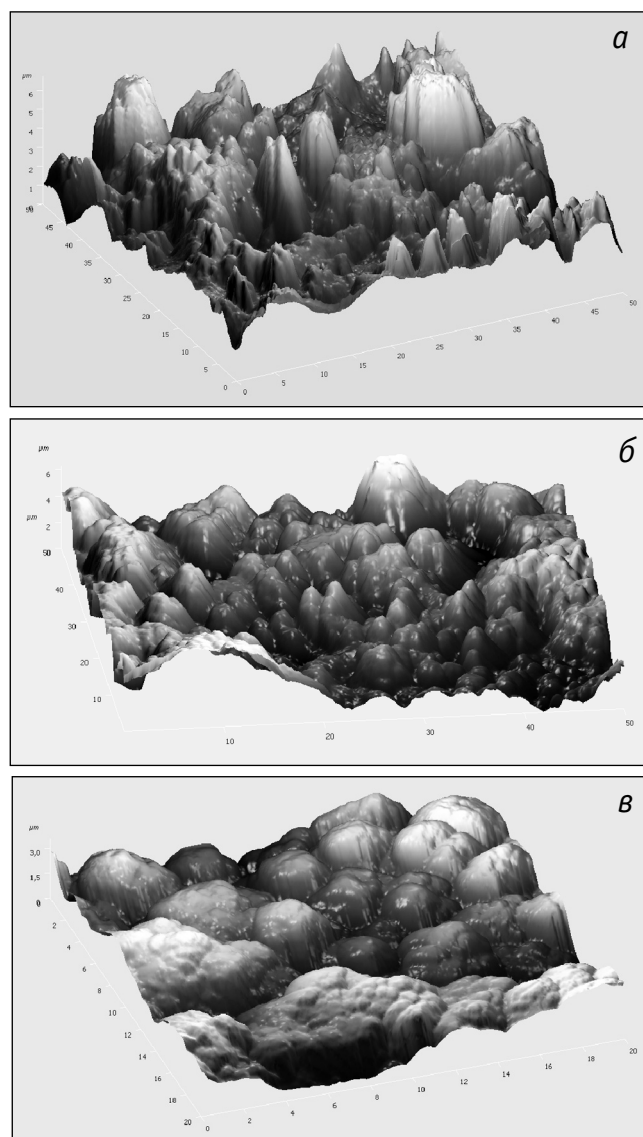


Рис. 6. АСМ-изображения поверхности Ti-пластины, оксидированной методом ПЭО, после одно- (а), двух- (б) и трехкратного (в) ЭП-нанесения $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$

Процесс окисления в присутствии массивного образца $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ начинается от 325 °С. «Тесный» контакт сажи с катализатором обеспечивает высокую скорость горения сажи с $t_m = 395$ °С, при этом процентное отношение $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ в выделяющихся газах снижается до 1,12 (11,3 в случае сажи, смешанной с Al_2O_3). Скорость горения сажи существенно ниже в условиях «слабого» контакта реагентов, $t_m = 435$ °С, а селективность процесса по СО возрастает до 3,45. Каталитическая активность композиций $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Ti}$ в дожиге дизельной сажи зависит от количества циклов «пропитка оксидной пленки — пиролиз смеси органи-

ческих соединений Cu, Mo и Li». Однократная ЭП-обработка оксидированной поверхности титана, в условиях «слабого» контакта сажи, нанесенной на катализатор в пламени горелки, обеспечивает уже от ~ 300 °C высокую скорость каталитического горения сажи. Последующее нанесение молибдатного слоя приводит к смещению кривых горения в более высокотемпературную область, t_m возрастает в последовательности 412, 428, 452 °C с увеличением числа циклов «пропитка-пиролиз» от одного до трех. АСМ-исследование структурных характеристик полученных покрытий показало, что снижение каталитической активности композиций может быть обусловлено возрастанием размеров кристаллитов молибдатной фазы и заполнением открытых пор оксидной пленки.

Литература

1. Руднев В.С. Многофазные анодные слои и перспективы их применения // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283.
2. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006.
3. Machida M., Murato Y., Kishikawa K., Ikeue K. On the reasons for high activity of CeO₂ catalyst for soot oxidation // Chem. of mater. 2008. Vol. 20. № 13. P. 4489.
4. Hasan M.A., Zaki M.I., Kumari, K. Pasupulety L. Soot deep oxidation by molibdena and molibdates: a thermogravimetic investigation // Thermochim. Acta. 1998. Vol. 320. P. 23.
5. Pruvost C., Lamonier J.F., Courcot D. et al. Effect of copper addition on the activity and selectivity of oxide catalysts in the combustion of carbon particulate // Stud. in Sur. Sci. and Cat. 2000. Vol. 130. P. 2159.
6. Craenenbroeck J. V., Andreeva D., Tabakova T. et al. Spectroscopic Analysis of Au—V-Based Catalysts and Their Activity in the Catalytic Removal of Diesel Soot Particulates // J. of Cat. 2002. Vol. 209. P. 515.
7. Peng X., Lin H., Shangguan W., Huang Z. Physicochemical and Catalytic Properties of La_{0.8}K_{0.2}Cu_xMn_{1-x}O₃ for Simultaneous Removal of NO_x and Soot: Effect of Cu Substitution Amount and Calcination Temperature // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. № 26. P. 8822.
8. Ciambelli P., Palma V., Russo P., Vaccaro S. Redox properties of a TiO₂ supported Cu—V—K—Cl catalyst in low temperature soot oxidation // J. of Mol. Cat. A: Chemical. 2003. Vol. 204—205. P. 673.
9. Carrascull A.L., Ponzi M.I., Ponzi E.N. Catalytic combustion of soot on KNO₃/ZrO₂ catalysts. Effect of potassium nitrate loading on activity // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. № 4. P. 692.
10. Бокова М.Н. Горение сажи в присутствии Cu—Ce—Al—O-катализаторов. Роль озона как активирующего реагента: Автореф. ... дис. канд. хим. наук. М., 2004.
11. Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., Макаревич К.С., Чигрин П.Г. Каталитическое горение сажи в присутствии медно-молибдатных систем, полученных разными методами // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 35.
12. Jimenez R., Garcia X., Cellier C. et al. Soot combustion with K/MgO as catalyst. II. Effect of K-precursor // Applied Catalysis A: General. 2006. Vol. 314. P. 81.
13. Cauda E., Mescia D., Fino D. et al. Diesel particulate filtration and combustion in a wall-flow trap hosting a LiCrO₂ catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. P. 9549.
14. Gong C., Song C., Pei Y. et al. Synthesis of La_{0.9}K_{0.1}CoO₃ fibers and the catalytic properties for diesel soot removal // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Vol. 47. P. 4374.
15. Sui L., Yu L., Zhang Y. The Effects of Alkaline Earth Metals on Catalytic Activities of K-Sm-Based Catalysts for Diesel Soot Oxidation // Energy & Fuels. 2006. Vol. 20. P. 1392.
16. Peralta M.A., Milt V.G., Cornaglia L.M., Querini C.A. Stability of Ba,K/CeO₂ catalyst during diesel soot combustion: Effect of temperature, water, and sulfur dioxide // Journal of Catalysis. 2006. Vol. 242. P. 118.
17. Mul G., Kapteijn F., Moulijn J.A. A drifts study of the interaction of alkali metal oxides with carbonaceous surfaces // Carbon. 1999. Vol. 37. P. 401.
18. Neef J. P.A., Makkee M., Moulijn J.A. Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study // Appl. Catal. B. 1996. Vol. 8. P. 57.