

УДК 542.943.7:546.11:546.562'655-31

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ – АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2020 г. О. С. Морозова^{а, *}, А. А. Фирсова^а, Ю. П. Тюленин^а, Г. А. Воробьева^а, А. В. Леонов^б^а ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 117977 Россия^б МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1/3, Москва, 119911 Россия

*e-mail: om@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 18.12.2019 г.

После доработки 20.03.2020 г.

Принята к публикации 23.05.2020 г.

Механохимический синтез в шаровой мельнице применен для приготовления нанокomпозитных катализаторов Cu(CuO)–CeO₂ из смесей CeO₂ и допантов: металлической меди и оксидов меди различной морфологии и состава (CuO и Cu₂O с добавками Cu₂O в количестве 4 и 16.5 мас. %). Полученные материалы изучены методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, температурно-программированного восстановления в CO, H₂ и C₂H₆ (ТПВ-CO, ТПВ-H₂ и ТПВ-C₂H₆) и испытаны в качестве катализаторов реакций селективного окисления CO в избытке H₂ (CO-PROX) и глубокого окисления C₂H₆. Методом ТПВ установлено, что в синтезированных образцах появляются новые формы кислорода с большей реакционной способностью в области низких температур по отношению к CO, H₂ и C₂H₆. Показано, что конверсия CO мало зависит от природы исходных медьсодержащих компонентов в составе смеси с CeO₂, однако величина конверсии C₂H₆ при низких температурах чувствительна к составу допантов. Максимальная конверсия C₂H₆ при 400°C (91.4%) наблюдается на Cu–CeO₂-образце, минимальная (54.2%) – на CuO–CeO₂. Продемонстрировано, что механохимический синтез является универсальным методом приготовления оксидных медно-цериевых катализаторов.

Ключевые слова: механохимический синтез, оксидные медно-цериевые композиты, температурно-программированное восстановление, CO, H₂, C₂H₆, CO-PROX, глубокое окисление

DOI: 10.31857/S0453881120050081

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время оксидные медно-цериевые катализаторы широко используются в различных промышленных и экологически важных процессах, таких, например, как окисление летучих органических соединений и сажи, глубокое окисление углеводородов, реакция конверсии водяного пара, низкотемпературное окисление CO в избытке водорода (реакция CO-PROX) и многих других [1–7]. Активность этих катализаторов связывают с образованием межфазной границы CuO_x–CeO₂, на которой формируются центры Cu–O–Ce, и с высокой подвижностью кислорода в решетке CeO₂, обусловленной большим количеством кислородных вакансий. Введение меди в диоксид церия способствует возникновению таких вакансий. Считается [8–10], что именно центры на межфазной границе стимулируют появление в

катализаторе подвижного кислорода с высокой реакционной способностью. Максимальная каталитическая активность достигается на образцах, содержащих 4–5 мас. % CuO [13, 14].

Предложены различные способы синтеза оксидных медно-цериевых систем, направленные на создание катализаторов, активных в области низких температур (120–180°C), обладающих протяженной межфазной границей CuO_x–CeO₂ [11, 12]. В основном эти способы энергозатратны, длительны и сопровождаются образованием экологически вредных сточных вод.

В работе [16] был предложен экологически чистый (безотходный) и одноступенчатый метод приготовления оксидных медно-цериевых катализаторов с помощью прямого механохимического синтеза (МС) из смесей индивидуальных компонентов – оксидов CeO₂, CuO и металлической Cu. Благодаря механической активации (интенсивному перемешиванию и локальным пластическим деформациям под высоким давлением) происходило модифицирование поверхности частиц CeO₂ ионами меди, аналогичное тому, которое получали другими методами синтеза оксидных медно-цериевых систем. С помощью МС удалось создать систему CuO_x–CeO₂

Сокращения: ТПВ-CO, ТПВ-H₂ и ТПВ-C₂H₆ – температурно-программированное восстановление в CO, H₂ и C₂H₆; CO-PROX – селективное окисление CO в избытке H₂; МС – механохимический синтез; РФА – рентгенофазовый анализ; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; ТГ – термогравиметрия.

с протяженной межфазной границей, физико-химические и каталитические свойства которой в реакции CO-PROX были практически идентичны тем, что описаны в литературе для образцов, синтезированных иными способами [17, 18].

Дальнейшие исследования позволили расширить состав медьсодержащих компонентов для получения катализаторов методом МС и испытать их не только в окислении CO (CO-PROX), но и в глубоком окислении этана. Ранее [19] была показана важная роль оксидов CuO в катализаторе $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для реакций глубокого окисления.

В настоящей работе в качестве модифицирующих добавок к CeO_2 были использованы оксиды меди CuO, содержавшие в своем составе ионы одновалентной меди (4 и 16.5 мас. % Cu_2O). Это дало возможность проверить предположение о важной роли ионов Cu^{1+} в образовании активных центров для реакции CO-PROX. Кроме того, морфология таких оксидных систем (размер и форма частиц) сильно отличалась от морфологии уже изученных CuO и Cu. Это позволяло выявить влияние и фазового состава, и морфологии исходных оксидов меди на формирование и физико-химические свойства оксидных медно-цериевых катализаторов.

Полученные с помощью МС катализаторы были исследованы методами рентгенофазового анализа РФА, сканирующей электронной микроскопии СЭМ, и температурно-программированного восстановления ТПВ в CO, H_2 и C_2H_6 . Удельную поверхность определяли методом БЭТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализаторов использовали CeO_2 , приготовленный пиролизом $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“Aldrich”, 99%) на воздухе [17]. Диоксид церия с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 89 \text{ м}^2/\text{г}$ состоял из кубической фазы CeO_2 (JCPDS 89-8434). В качестве медьсодержащих добавок применяли металлическую медь Cu – дендритную электролитическую (“GGP”, 99.9%), фаза (JCPDS 89-2838), и различные оксиды меди CuO(I–III). CuO(I) был получен пиролизом $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ (марка “ч. д. а.”) [18], состоял на 100% из моноклинной фазы CuO (JCPDS 5-661); $S_{\text{уд}} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$. CuO(II) был приготовлен разложением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ (“Aldrich”, 99%) в плазменном разряде и содержал 96 мас. % фазы CuO (JCPDS 5-661) и 4 мас. % фазы Cu_2O (JCPDS 5-667); $S_{\text{уд}} = 6 \text{ м}^2/\text{г}$. CuO(III) (“Advanced Powder Technology LLC”, Томск, Россия) содержал 82 мас. % фазы CuO (JCPDS 5-661), 16.5 мас. % фазы Cu_2O (JCPDS 5-667) и 1.5 мас. % фазы Cu; $S_{\text{уд}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$.

МС проводили в течение 30–90 мин в шаровой вибромельнице, состоящей из стального контейнера, прикрепленного к вибратору и заполненного стальными шарами диаметром 3–5 мм и весом 15.3 г. Энергонапряженность составляла 1 Вт/г, амплитуда колебаний – 7.25 мм, частота колебаний – 50 Гц [17,

18]. В мельницу помещали 1.8 г смеси 8 мас. % Cu и 92 мас. % CeO_2 или 10 мас. % CuO и 90 мас. % CeO_2 . Медьсодержащие добавки были взяты в двойном избытке по сравнению с оптимальным количеством для того, чтобы следить за изменением фазового состава образцов на разных стадиях обработки. Воспроизводимость характеристик образцов, полученных методом МС, проверяли по результатам ТПВ и измерениям каталитической активности.

Удельную поверхность определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Химический анализ образцов проводили с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), используя прибор ThermoScientific iCAP 6300 Duo (“Thermo Scientific”, США).

Морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопов SEM 515 (“Philips”, Нидерланды) и JSM 6390LV (“JEOL”, Япония). Перед измерениями образец крепили на двухсторонний проводящий скотч.

Фазовый состав исходных оксидов и образцов на разных стадиях МС исследовали на дифрактометре ДРОН-3 (“Буревестник”, Россия) в области углов $2\theta = 20^\circ-90^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор), откалиброванном по линии (112) порошка SiO (α -кварц, межплоскостное расстояние – 1.818 Å). Количественный фазовый анализ проводили с помощью компьютерных программ [20]. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера или, в случае CeO_2 , по программе [20].

Температурно-программированное восстановление исходных оксидов и синтезированных образцов в CO, H_2 и C_2H_6 (ТПВ-CO, ТПВ- H_2 и ТПВ- C_2H_6 соответственно) осуществляли с использованием проточного дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH STA 449C (“NETZSCH”, Германия), оснащенного масс-спектрометром АЕОЛОС-32. Эксперименты проводили в интервале 50–400°C со скоростью нагрева 10°C/мин. В качестве восстановителей применяли газовые смеси, содержащие 10 об. % H_2 , CO или C_2H_6 в аргоне. Газом-носителем был гелий. Все газы были чистоты 99.999%. Детали эксперимента приведены в [17].

Каталитическую активность в реакции окисления CO в избытке H_2 тестировали в интервале температур 20–400°C в проточном микрореакторе. Реакционную смесь состава 98 об. % H_2 , 1 об. % CO и 1 об. % O_2 пропускали со скоростью 40 мл/мин через трубчатый кварцевый микрореактор (диаметр 3 мм), содержащий 20 мг катализатора. Детально эксперимент описан в [18]. Каталитическую активность в реакции глубокого окисления C_2H_6 проверяли в интервале температур 100–500°C. Реакционную смесь состава 0.5 об. % C_2H_6 , 5 об. % O_2 и 94.5 об. % N_2 пропускали со скоростью 16 мл/мин через трубчатый кварцевый микрореактор (диаметр 3 мм), содержащий 20 мг катализатора, разбавленного 100 мг SiO_2 . Анализ

продуктов реакции осуществляли хроматографически на приборе Кристалл-2000 (Россия) с использованием двух колонок, наполненных молекулярными ситами 13 А и Rogapak QS. В обоих случаях предварительную обработку образцов не проводили.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфологические и структурные особенности композитов, полученных с помощью МС

На рис. 1 представлены микрофотографии СЭМ исходного CeO_2 (рис. 1д) и модифицирующих медьсодержащих добавок – металлической Cu (рис. 1а) и оксидов CuO(I) (рис. 1б), CuO(II) (рис. 1в) и CuO(III) (рис. 1г), а также образца $\text{CuO(III)}-\text{CeO}_2$ после 60 мин МС (рис. 1е). Частицы исходного CeO_2 были разнообразны по размеру и форме, меньшие частицы располагались на поверхности более крупных частиц. Механическая активация CeO_2 сопровождалась уплотнением и укрупнением частиц порошка до 20–30 мкм, что приводило к уменьшению удельной поверхности с 89 до 46.5 м²/г после 60 мин МС. Порошок Cu (рис. 1а) представлял собой агломерированные плоские частицы длиной около 0.6 мкм и толщиной ~0.14 мкм, а оксид меди CuO(I) – хрупкие шарообразные агломераты плоских частиц длиной 1–3 мкм и толщиной ~0.1 мкм (рис. 1б), которые легко разрушались при помолке. Большие рыхлые частицы CuO(II) (рис. 1в) состояли из мелких кубических частиц. В образце CuO(III) (рис. 1г) обнаружены два типа округлых или овальных частиц: мелкие диаметром 100–150 нм и крупные размером в несколько десятков мкм. Морфология образца $\text{CuO(III)}-\text{CeO}_2$ после 60 мин МС полностью соответствует изменению в морфологии CeO_2 , являющегося основным компонентом катализаторов (90–92 вес. %). Во всех случаях мелкие частицы CeO_2 “слипались” в крупные компактные частицы композита с размером 20–30 мкм, удельная поверхность после 60 мин МС составляла от 36 до 44 м²/г. Природа добавки практически не влияла на морфологию катализаторов. Отдельные мелкие фрагменты металлической меди и оксидов меди в плотных частицах CeO_2 не наблюдались.

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы исходных медьсодержащих смесей (рис. 2а) и порошков, образовавшихся после 60 мин МС (рис. 2б). На дифрактограммах последних присутствовали линии, относящиеся к кубической фазе CeO_2 (JCPDS 34394) с $a = 5.414 \text{ \AA}$, моноклинной фазе CuO и/или кубической фазе Cu . Линии, характеризующие кубическую фазу Cu_2O , не обнаружены либо по причине низкой концентрации этого компонента, либо из-за окисления Cu_2O в CuO во время МС.

Анализ дифрактограмм, проведенный в соответствии с [20], показал, что размер кристаллитов CeO_2 составлял 10–14 нм и практически не зависел от времени МС и присутствия того или иного

модификатора. Концентрация микронапряжений в оксиде церия возрастала от 0.2–0.3 до 0.8–1.2% в процессе МС, однако прямой зависимости этой величины от времени МС не было выявлено. В рентгеновских дифрактограммах наблюдалось значительное уширение рентгеновских пиков CuO и Cu и уменьшение их интенсивности по мере увеличения времени МС вплоть до почти полного их исчезновения. Несмотря на снижение интенсивности соответствующих рентгеновских пиков, ААС-анализ показал неизменность концентрации меди в образцах после МС. Размер кристаллитов фаз CuO и Cu оценивали по формуле Шеррера: после 90 мин МС величина частиц CuO уменьшилась с 30 до 7–10 нм, а Cu – с 80 до ~16 нм. По-видимому, микроструктура синтезированных методом МС образцов представляет собой нанокомпозит, состоящий из матрицы CeO_2 (нанофрагментов CeO_2 размером 10–14 нм) и кристаллитов Cu или CuO , распределенных на поверхности или в межзеренных (межкристаллитных) границах CeO_2 . Часть этих кристаллитов является рентгеноаморфными, что согласуется с данными работ [6–14].

Окислительная способность кислорода решетки катализаторов $\text{CuO(Cu)}-\text{CeO}_2$ (ТПВ-СО, ТПВ- H_2 и ТПВ- C_2H_6) и фазовые превращения, сопровождающие процессы окисления

Механизм Марса–ван Кревелена считается наиболее вероятным для протекания окислительных реакций на оксидных медно-цериевых катализаторах [1–6], поэтому исследование окислительной способности кислорода решетки синтезированных композитов было необходимым шагом в изучении их каталитической активности. На рис. 3 приведены результаты масс-спектрального анализа продуктов окисления CO (рис. 3а), H_2 (рис. 3б) и C_2H_6 (рис. 3в) в режиме температурно-программированного восстановления образцов, полученных МС в течение 60 мин. Кривые изменения интенсивности масс-спектральных сигналов на линиях $m/e = 44$ (CO_2) и $m/e = 18$ (H_2O) записаны в ходе ТПВ-СО, ТПВ- H_2 и ТПВ- C_2H_6 соответственно. Процессы окисления CO и H_2 кислородом решетки композитов, или, что тоже самое, восстановления всех синтезированных катализаторов в CO и в H_2 , происходили в две стадии (рис. 3а и 3б) в низко- и высокотемпературных областях.

В табл. 1 приведены температуры низко- и высокотемпературных максимумов концентраций продуктов реакции для кривых, представленных на рис. 3а и 3б, и соотношения соответствующих площадей низко- и высокотемпературных пиков.

Двухпиковая кривая восстановления является характерной особенностью именно композитных катализаторов. Для сравнения на вставке рис. 3б показано изменение интенсивности масс-спектрального сигнала $m/e = 18$ (H_2O) для смеси оксидов CuO(III) и CeO_2 (кривая 5), просто перетер-

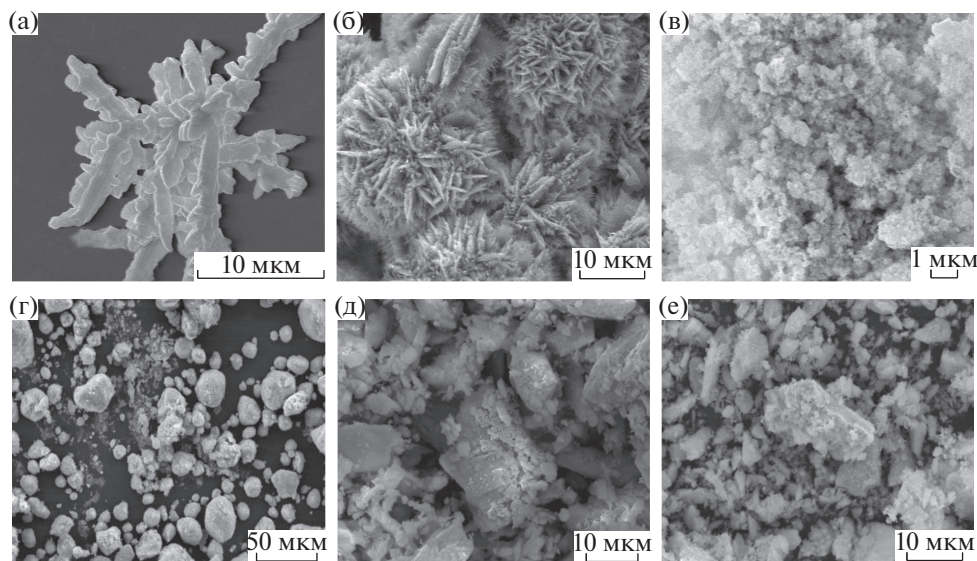


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ: а – кристаллы Cu; б – CuO(I); в – CuO(II); г – CuO(III); д – оксид серия CeO₂; е – порошок CuO(III)–CeO₂ после МС в течение 60 мин.

тых в агатовой ступке. Здесь присутствует только один высокотемпературный пик (ср. с кривой 4). Следует отметить, что аналогичная “двухпиковая” форма кривых ТПВ отмечается во многих работах, посвященных катализаторам Cu/CuO–CeO₂, приготовленным разными методами, например, в [14, 21–28]. Температурные области восстановления образцов в СО и Н₂ различаются. В случае ТПВ–СО первая стадия восстановления протекает при 65–165°C, вторая – при 165–300°C, в случае ТПВ–Н₂ – при 140–208 и 208–300°C соответственно. По данным РФА после второй стадии обнаружены только фазы металлической меди и CeO₂, т.е. оксиды меди полностью восстанавливались. Напротив, после первой стадии ТПВ фаза металлической меди не наблюдалась, а интенсивность рентгеновских линий, относящихся к CuO, практически не изменялась. Эти результаты позволили предположить, что в решетке синтезированных композитов имелось, по крайней мере, два типа локализации активного кислорода. Были проведены специальные эксперименты ТПВ с попеременным восстановлением образца CuO(III)–CeO₂ в СО и Н₂: ТПВ–СО останавливали в момент окончания первой (низкотемпературной) стадии восстановления, образец остужали в потоке чистого He и после этого проводили ТПВ–Н₂. При этом на кривой Н₂–ТПВ исчезал низкотемпературный пик в области

140–208°C. Таким образом было показано, что один и тот же “активный” кислород участвует в низкотемпературном окислении и СО, и Н₂ [17]. Вероятно, именно этот кислород может быть локализован на границе фаз оксидов меди и церия, и именно этот “активный” кислород участвует в реакции СО–PROX.

Максимальная конверсия СО на изученных катализаторах достигалась при 150–160°C, что близко к температуре максимальной конверсии СО в ТПВ–экспериментах. Окисление водорода происходило при более высокой температуре. Именно это различие, отчетливо проявляющееся при ТПВ, позволяет осуществлять селективное окисление СО в присутствии Н₂.

На рис. 3в приведены кривые ТПВ–C₂H₆ образцов Cu–CeO₂ (кривые 1–3) и CuO(I)–CeO₂ (кривая 4), полученных МС в течение 60 мин. Из рис. 3в следует, что окисление C₂H₆ кислородом решетки композитов также протекало в две стадии. Специальные эксперименты, проведенные для Cu–CeO₂, показали, что в первой, низкотемпературной, стадии участвовал подвижный высокорекреационный кислород решетки катализатора. Этот тип кислорода можно было полностью удалить из образца в первом цикле ТПВ–C₂H₆ (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3в). Обработка катализатора в смеси O₂/Ag компенсировала удаленный кислород катализатора за счет кислорода газовой фазы,

Таблица 1. Некоторые характеристики ТПВ–Н₂ и ТПВ–СО образцов Cu–CeO₂ и CuO–CeO₂

№	Образец	ТПВ–СО			ТПВ–Н ₂		
		T ₁ , °C	T ₂ , °C	S ₁ /S ₂	T ₁ , °C	T ₂ , °C	S ₁ /S ₂
1	Cu–CeO ₂	120	~194.6	0.58	194	217.6	0.92
2	CuO(I)–CeO ₂	~150	178–200	0.41	~198	225.5	0.42
3	CuO(II)–CeO ₂	~150	185–209	0.42	~228	~259	0.92
4	CuO(III)–CeO ₂	~159	199–219	0.18	~199	~223	0.25

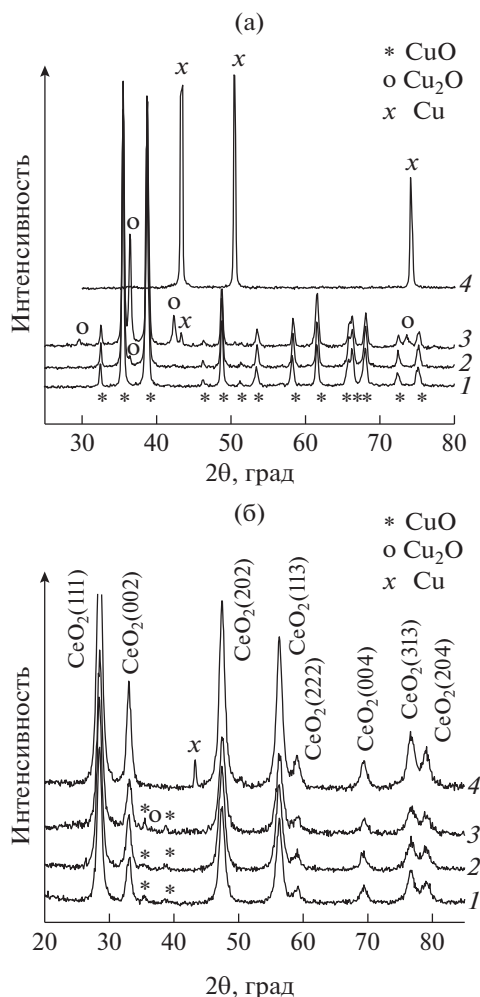


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходных медьсодержащих смесей с CeO₂ (а) и соответствующих нанокмозитов после 60 мин МС (б): 1 – CuO(I)–CeO₂; 2 – CuO(II)–CeO₂; 3 – CuO(III)–CeO₂; 4 – Cu–CeO₂.

и кривая ТПВ–C₂H₆ (рис. 3в, кривая 3) приобрела прежний вид. Сравнение кривых ТПВ–C₂H₆ для образцов Cu–CeO₂ и CuO(I)–CeO₂ (кривые 3 и 4) показало, что они практически идентичны, следовательно низкотемпературное окисление этана на этих катализаторах протекает с участием одного и того же типа кислорода. Этот результат еще раз указывает на высокую подвижность “активного” кислорода в МС-катализаторах и возможность компенсации прореагировавшего кислорода за счет кислорода газовой фазы. Такая характерная особенность систем Cu/CuO–CeO₂, отмечается во многих публикациях, например [1, 8, 14].

Высокотемпературные пики на кривых ТПВ были отнесены к восстановлению нанофрагментов CuO, распределенных в матрице CeO₂. На это указывает обнаруженное методом РФА полное восстановление CuO в Cu после второй стадии ТПВ–CO, –H₂ и –C₂H₆ для всех CuO-содержащих композитов. Ранее было установлено, что даже

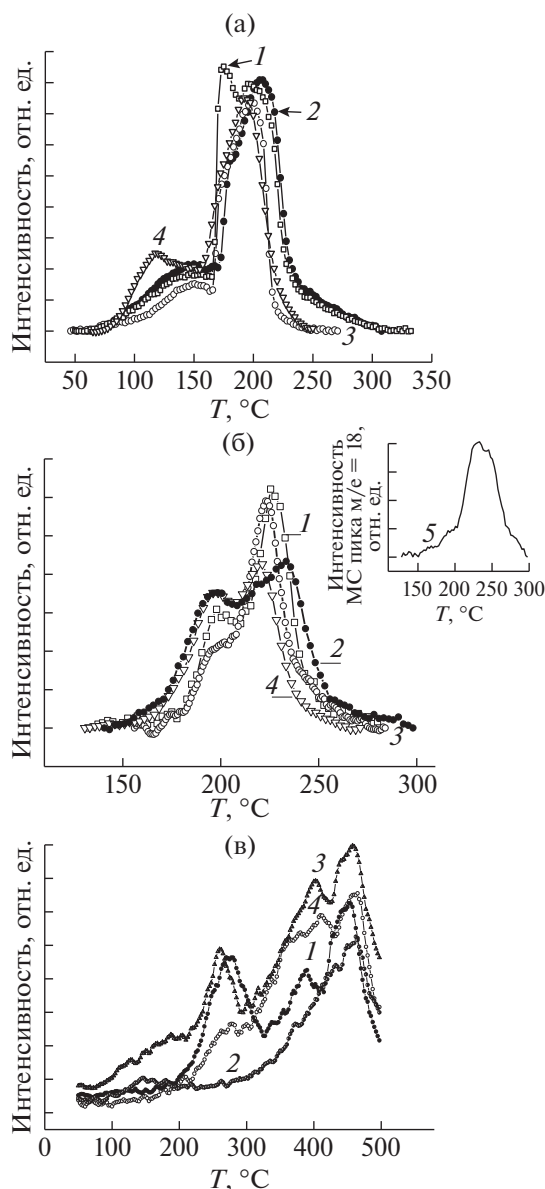


Рис. 3. Изменение интенсивности масс-спектрального сигнала на линиях $m/e = 44$ (CO₂) и $m/e = 18$ (H₂O) в процессе ТПВ для нанокмозитов Cu(CuO)–CeO₂ (60 мин МС): а – ТПВ–CO (CO₂, $m/e = 44$): 1 – CuO(I)–CeO₂; 2 – CuO(II)–CeO₂; 3 – CuO(III)–CeO₂; 4 – Cu–CeO₂; б – ТПВ–H₂ (H₂O, $m/e = 18$): 1 – CuO(I)–CeO₂; 2 – CuO(II)–CeO₂; 3 – CuO(III)–CeO₂; 4 – Cu–CeO₂; 5 – CuO(III)–CeO₂, смесь перетерта в ступке перед МС; в – ТПВ–C₂H₆ (CO₂, $m/e = 44$): 1 – Cu–CeO₂; 2 – Cu–CeO₂, повторный опыт; 3 – Cu–CeO₂ после предварительной обработки образца в смеси O₂/Ar; 4 – CuO(I)–CeO₂.

частичного восстановления оксида церия в этих условиях не происходило [22].

Каталитическая активность образцов CuO(Cu)–CeO₂, полученных методом МС

В табл. 2 приведены данные по максимальной конверсии CO в CO₂ в условиях селективного

Таблица 2. Конверсия СО при 160°C (реакция PROX) на образцах Cu–CeO₂ и CuO–CeO₂

№	Образец	Конверсия СО, %		
		МС	МС	МС
		30 мин	60 мин	90 мин
1	Cu–CeO ₂	72	95	89
2	CuO(I)–CeO ₂	83	92	94
3	CuO(II)–CeO ₂	85	83	85
4	CuO(III)–CeO ₂	91	95	81

окисления СО в избытке Н₂ на композитных катализаторах Cu–CeO₂ и CuO–CeO₂ при ~160°C. С увеличением длительности механической активации во время МС конверсия СО возрастала, проходя через максимум для образцов Cu–CeO₂ и CuO(III)–CeO₂ после 60 мин обработки. При механической активации смесей металлической меди или ее оксидов с диоксидом церия происходит модифицирование поверхности CeO₂ ионами меди, которое по данным ТПВ составляет примерно <1, 1.5 и ~4.5% при МС в течение 30, 60 и 90 мин соответственно. Оказалось, что присутствие в CuO(III) “биографического” Cu₂O, предполагаемой “активной” составляющей катализаторов Cu/CuO–CeO₂ [23, 13, 15, 29–31], не влияет на его активность. Возможно, что происходит окисление этой фазы до CuO кислородом CeO₂ в процессе МС. Методом РФА показано, что катализаторы, извлеченные из реактора на максимуме их активности (160–170°C), содержали фазы Cu и CuO в практически равном количестве, а катализаторы, извлеченные после реакции (230–240°C) – только фазу металлической меди.

Реакция глубокого окисления C₂H₆ оказалась более чувствительна к исходному составу медьсодержащих катализаторов. Сопоставление данных по конверсии C₂H₆ (рис. 4) на исследованных системах позволяет сделать вывод о том, что лучшим катализатором оказался композит Cu–CeO₂, а наименее активным – CuO(I)–CeO₂; при 400°C конверсия C₂H₆ составила 91.5 и 54% соответственно. Каталитические свойства двух других образцов были близки. Конверсия этана на всех катализаторах достигала 100% при 500°C.

Обсуждение результатов

Оксидные медно-цериевые катализаторы были приготовленные методом МС из основного компонента CeO₂ и медьсодержащих добавок различного фазового состава и морфологии. Две из этих добавок – элементарная медь и чистый оксид меди – были подробно исследованы нами ранее [17, 21]. Было показано, что физико-химические свойства образцов Cu–CeO₂ и CuO–CeO₂, приготовленных МС, аналогичны свойствам оксидных систем, синтезированных другими способами, описанными в литературе, такими как осаждение из солей соответствующих металлов или пропитка носителей растворами солей меди с

последующим прокаливанием [3, 10, 14, 31], а также новыми методами – лазерной абляцией и напылением [6, 9, 11, 32]. Все эти способы, так же как и МС, нацелены на создание протяженных межфазных границ, на которых и локализируются центры, активные в селективном окислении СО в избытке Н₂ [7, 14, 15]. В случае применения МС сама методика способствует интенсивному перемешиванию материала. Близкий контакт между компонентами катализатора, распределение модифицирующей добавки в матрице основного компонента, CeO₂, очень высокие локальные давления – все это способствует модифицированию поверхности диоксида церия ионами меди. Механическая активация как таковая в сочетании с модифицированием поверхности [28, 33] способствует возникновению кислородных вакансий на поверхности CeO₂. Ранее в [17] мы показали методом РФЭС, что поверхность Cu–CeO₂ уже после 30 мин МС содержит ионы Cu¹⁺, Ce⁴⁺ и Ce³⁺, их концентрация зависит от времени МС. Одновременно в композитах фиксировалось появление нового поверхностного состояния кислорода с энергией связи 530.8 эВ (в дополнение к основному с E_{св} = 529.3 эВ), которое интерпретировано в литературе как: “ионы кислорода, находящиеся в необычной координации в CeO_x (x < 2) [34]”; кислород поверхности [23, 30], способный к окислению СО; “сильно поляризованные ионы кислорода на поверхности (или в подповерхностном слое) нанокристаллитов, находящиеся в особо низкой координации” [24]. Такой же тип кислорода был обнаружен в катализаторах Cu/CuO–CeO₂, приготовленных различными способами [23, 24, 30, 34, 35]. Возникновение “нового” состояния кислорода, участвующего в окислении СО, Н₂ и C₂H₆ при более низкой температуре, было зафиксировано также методами ТПВ-СО, ТПВ-Н₂ и ТПВ-C₂H₆ в настоящей работе. Не вызывает сомнений, что именно поверхность CeO₂, модифицированная атомами или ионами меди, является источником такого реакционноспособного кислорода. Как показано на рис. 3в (кривая 5), простое перемешивание компонентов катализатора недостаточно для взаимодействия оксидов и не сопровождается появлением “активного кислорода”.

Важнейшим результатом представленной работы явилось то, что композиты, полученные из разных исходных медьсодержащих соединений, обладают очень сходными физико-химическими и, следовательно, каталитическими свойствами в реакции СО-PROX. Если на ранних стадиях МС каталитическая активность образцов несколько различалась, что можно объяснить разным размером частиц исходных компонентов и их фазовым составом, то в дальнейшем сам процесс МС приводит, вероятно, к “усреднению” поверхностного состава наноконкомпозитов. В реакционной среде такая “усредненная” активная поверхность формируется окончательно. Доказательством такого предположения служит отсутствие каких-либо значительных различий в каталитических свойствах четырех изученных образцов: после 90 мин их катали-

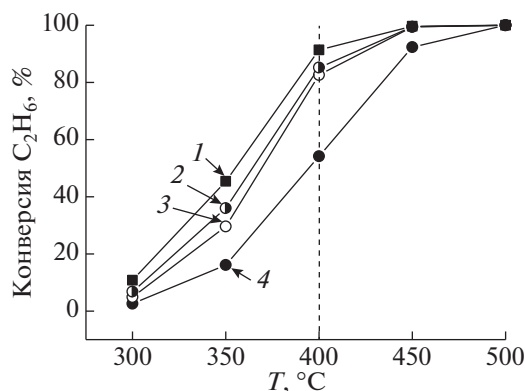


Рис. 4. Конверсия C_2H_6 в реакции глубокого окисления на катализаторах $Cu(CuO)-CeO_2$ (60 мин МС): 1 – $Cu-CeO_2$; 2 – $CuO(II)-CeO_2$; 3 – $CuO(III)-CeO_2$; 4 – $CuO(I)-CeO_2$.

тическая активность была практически одинаковой. Это указывает на своего рода “унификацию” поверхности нанокмпозитов после определенной обработки независимо от первоначального фазового состава и морфологии исходных материалов.

В [36] было показано, что глубокое окисление предельных углеводородов на оксидных медно-цериевых катализаторах также определяется подвижностью активного кислорода CeO_2 , которая, в свою очередь, связана с модифицированием поверхности CeO_2 ионами меди. Два фактора могут существенно влиять на каталитические свойства композитов в этой реакции: состав поверхности образцов и подвижность кислорода. Согласно [37], центром активации этана на поверхности является ион меди Cu^{1+} , с которым этан образует структуру типа сигма-комплекса. Ранее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии ионы меди Cu^{1+} были обнаружены на поверхности МС-катализатора $Cu-CeO_2$ [17]. Также они присутствовали в исходных образцах $CuO(II)$ и $CuO(III)$. Исследование методом РФА катализаторов после разных стадий ТПВ- C_2H_6 показало, что восстановление CuO в образце $CuO(I)-CeO_2$ происходит при температуре выше $350^\circ C$. Следовательно, образование необходимых активных центров затруднено, и их мало. В результате ТПВ- C_2H_6 было установлено, что количество активного кислорода в $Cu-CeO_2$ более чем в 3 раза превышало такое в $CuO(I)-CeO_2$. Это способствовало большей конверсии C_2H_6 на образце $Cu-CeO_2$ в области относительно низких температур. При высокой температуре подвижность кислорода существенно возрастала, дополнительно в реакции начинал работать кислород решетки катализатора, и каталитическая активность всех исследованных образцов достигала максимума при $500^\circ C$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была показана эффективность метода МС в приготовлении катализаторов $Cu-CeO_2$ и $CuO-CeO_2$ из смесей металлической меди и оксидов меди различной морфологии и фазового состава с диоксидом церия CeO_2 . Физико-химические свойства синтезированных систем (наличие протяженной межфазной границы, появление новой формы кислорода с высокой реакционной способностью при более низкой температуре, чем решеточный кислород оксидов) были аналогичны тем, которые были обнаружены для аналогичных катализаторов, приготовленных другими методами. Образцы катализаторов были испытаны в двух процессах: селективном окислении CO в избытке H_2 ($CO-PROX$) и глубоком окислении этана. Оказалось, что природа исходных медьсодержащих компонентов практически не важна для первого процесса. Каталитическая активность зависит только от времени МС (дозы энергии, подводимой к материалу), которая обеспечивает степень модифицирования поверхности CeO_2 ионами меди. При достаточно длительном (60–90 мин) МС свойства катализаторов сближаются.

Напротив, реакция глубокого окисления этана чувствительна к составу добавок: наиболее активным оказался $Cu-CeO_2$, а наименее активным – $CuO(I)-CeO_2$, в составе которого был чистый CuO . Это, вероятнее всего, связано с тем, что для активации C_2H_6 на поверхности необходимы ионы Cu^{1+} , биографические или образующиеся во время МС во всех композитах, кроме $CuO(I)-CeO_2$. Восстановление поверхности этого образца и появление ионов Cu^{1+} затруднено даже в атмосфере C_2H_6/Ar . Поэтому увеличение конверсии этана на $CuO(I)-CeO_2$ происходило при более высоких температурах, когда в реакцию мог вступать кислород решетки CuO . Однако причины видимого различия низкотемпературной конверсии C_2H_6 на изученных композитах требуют дальнейшего исследования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Н.Г. Березкину (ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова) за исследования катализаторов с помощью СЭМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 19-03-00358 и в рамках государственного задания России (Тема V.46.13, 0082-2014-0007, № АААА-А18-118020890105-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu W., Stephanopoulos M. // J. Catal. 1995. V. 153. P. 304.
2. Yang W., Li D., Xu D and Wang X. // J. Nat. Gas Chem. 2009. V. 18. P. 458.
3. Yao S.Y., Xu W.Q., Johnston-Peck A.C., Zhao F.Z., Liu Z.Y., Luo S., Senanayake S.D., Martinez-Arias A.,

- Liu W.J., Rodriguez J.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 17183.
4. *Chiu K.L., Kwong F.-I., Ng Dickon H.L.* // Curr. Appl. Phys. 2012. V. 12. I. 4. P. 1195.
 5. *Yao X., Gao F., Yu Q., Qi L., Tang Ch., Dong L., Chen Y.* // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 1355.
 6. *Kydd R., Teoh W.Y., Wong K., Wang Y., Scott J., Zeng Q.-H., Yu A.-B., Zou J., Amal R.* // Adv. Func. Mater. 2009. V. 19. P. 369.
 7. *Chen A., Yu X., Zhou Y., Miao Sh., Li Y., Kuld S., Sehested J., Liu J., Aoki T., Hong S., Camellone M.F., Fabris S., Ning J., Jin Ch., Yang Ch., Nefedov A., Wöll Ch., Wang Y., Shen W.* // Nat. Catal. 2019. V. 2. P. 334.
 8. *Yu W.-Zh., Wang W.-W., Fu X.-Pu, Wang X., Wu K., Si R., Ma Ch., Jia Ch.-J., Yan Ch.H.* // Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. I. 44. P. 17548.
 9. *Skårman B., Nakayama T., Grandjean D., Benfild R.E., Olsson E., Niihara K., Wallenberg L.R.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 3686.
 10. *Wongkaew A., Kongsri W., Limsuwan P.* // Adv. Mater. Sci. Eng. 2013. ID 374080.
 11. *Gurbani A., Ayastuy J.L., González-Marcos M.P., Gutiérrez-Ortiz M.A.* // J. Hydrogen Ener. 2010. V. 35. P. 11582.
 12. *Prasad R., Rattan G.* // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2010. V. 5. P. 7.
 13. *Liu Z., Zhou R., Zheng X.* // J. Mol. Catal. 2007. V. 267. P. 137.
 14. *Martínez-Arias A., Gamarra D., Hungría A.B., Fernández-García M., Munuera G., Hornés A., Bera P., Conesa J.C., Cámara A.L.* // Catal. 2013. V. 3. P. 378.
 15. *Martínez-Arias A., Gamarra D., Fernández-García M., Hornés A., Bera P., Koppány Zs., Schay Z.* // Catal. Today. 2009. V. 143. P. 211.
 16. *Xu Ch., De S., Balu F.V., Ojeda M., Luque R.* // Chem. Commun. 2015. V. 31. I. 51. P. 6698.
 17. *Borchers Ch., Martin M.L., Vorobjeva G.A., Morozova O.S., Firsova A.A., Leonov A.V., Kurmaev E.Z., Kukhareenko A.I., Zhidkov I.S., Cholakh S.O.* // J. Nanopart. Res. 2016. V. 18. P. 344.
 18. *Фирсова А.А., Морозова О.С., Леонов А.В., Стрелецкий А.Н., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 6. С. 783.
 19. *Galvita V., Filez M., Poelman H., Bliznuk V., Marin G.B.* // Catal. Lett. 2014. V. 144. P. 43.
 20. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // Met. Sci. Heat. Treat. 2000. V. 42. P. 309.
 21. *Il'ichev A.N., Firsova A.A., Korchak V.N.* // Kinet. Catal. 2006. V. 47. P. 585.
 22. *Borchers Ch., Martin M.L., Vorobjeva G.A., Morozova O.S., Firsova A.A., Leonov A.V., Kurmaev E.Z., Kukhareenko A.I., Zhidkov I.S., Cholakh S.O.* // AIP Adv. 2019. V. 9. P. 065115.
 23. *Zeng Sh., Zhang W., Sliwa M., Su H.* // Int. J. Hydrogen Energ. 2013. V. 38. P. 3597.
 24. *Tang X., Zhang B., Li Y., Xu Y., Xin Q., Shen W.* // Appl. Catal. A: General. 2005. V. 288. P. 116.
 25. *Xu J., Harmer J., Li G., Chapman T., Collier P., Longworth S., Tsang S.C.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 1887.
 26. *Moretti E., Lenardaa M., Riello P., Storaro L., Talon A., Frattini R., Reyes-Carmona A., Jimenez-Lopez A., Rodriguez-Castellon E.* // Appl. Catal. B: Environ. 2013. V. 129. P. 556.
 27. *Qi X., Flytzani-Stephanopoulos M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 3055.
 28. *Polster Ch.P., Nair H., Baertsch C.D.* // J. Catal. 2009. V. 266. P. 308.
 29. *Barbato P.S., Colussi S., Di Benedetto A., Landi G., Lisi L., Llorca J., Trovarelli A.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 13039.
 30. *Natile M.M., Galenda A., Glisenti A.* // Surf. Sci. Spectra. 2009. V. 16. P. 13.
 31. *Di Benedetto A., Landi G., Lisi L.* // Catalyst. 2018. V. 8. I. 5. P. 209.
 32. *Sundar R.S., Deevi S.* // J. Nanopart. Res. 2006. V. 8. P. 497.
 33. *Zhan W., Yang S., Zhang P., Guo Y., Lu G., Chisholm M.F., Dai Sh.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. I. 17. P. 7323.
 34. *Holgado P., Manuera G., Espinos J.P., Gonzanez-Elipe A.R.* // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 158. P. 164.
 35. *Luo M.-F., Song Yu.-P., Lu Ji.-Q., Wang X.-Yu., Pu Zh.-Y.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 12686.
 36. *Luong N.N., Okumura H., Yamasue E., Ishihara K.N.* // R. Soc. Open Sci. 2019. V. 6. P. 181861.
 37. *Pidko E., Kazansky V.* // PCCP. 2005. V. 7. P. 1939.

Mechanochemical Synthesis as an Alternative Effective Technique for the Preparation of the Composite Catalysts

O. S. Morozova^{1,*}, A. A. Firsova¹, Yu. P. Tyulenin¹, G. A. Vorobieva¹, and A. V. Leonov²

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Kosygin st., 4, Moscow, 117977 Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Leninskie Gory, 1/3, Moscow, 119911 Russia*

*e-mail: om@chph.ras.ru

Mechanochemical synthesis in a ball mill was applied for the nanocomposite Cu(CuO)—CeO₂ catalyst preparation from CeO₂ and following dopants: Cu metal and copper oxides of different morphology and composition (CuO and CuO containing 4 or 16.5 mass. % of Cu₂O). The materials obtained were examined with the use of X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, temperature-programmed reduction in CO, H₂, C₂H₆ (TPR-CO, TPR-H₂, and TPR-C₂H₆), and tested as catalysts in reactions of selective CO oxidation in H₂ excess (CO-PROX) and total C₂H₆ oxidation. New forms of oxygen with high low-temperature reactivity towards CO, H₂ and C₂H₆ were found in the samples synthesized by TPR. It was shown that CO conversion was slightly affected by the dopant nature in the dopant-CeO₂ mixture. Contrary, C₂H₆ conversion at low temperatures depends on dopant composition. The highest C₂H₆ conversion at 400°C (91.4%) was observed on Cu—CeO₂. The lowest one (54.2%) was observed on CuO—CeO₂. As was demonstrated, mechanochemical synthesis is a universal technique to produce copper oxide—ceria catalysts.

Keywords: mechanochemical synthesis, copper oxide-ceria composites, temperature-programmed reduction, CO, H₂, C₂H₆, CO-PROX, total oxidation