

УДК 544.478.1;544.478-03;544.478.01;544.478.02

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ И СПОСОБА СИНТЕЗА ПОРОШКООБРАЗНОГО ПРЕКУРСОРА Cu–Fe–Al НА СТАБИЛЬНОСТЬ И АКТИВНОСТЬ КЕРАМОМЕТАЛЛОВ CuFeAlO/CuFeAl В РЕАКЦИИ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО

© 2023 г. С. Ф. Тихов^{a, *}, К. Р. Валеев^a, С. В. Черепанова^a, А. Н. Саланов^a,
А. А. Сараев^a, В. В. Каичев^a, Т. П. Минюкова^a

^aФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: tikhov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 08.08.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принята к публикации 02.09.2022 г.

Керамометаллические катализаторы CuFeAlO/CuFeAl, полученные из различных порошкообразных прекурсоров Cu–Fe–Al, отличающихся стехиометрией и способом приготовления, охарактеризованы физико-химическими методами и исследованы в реакции паровой конверсии СО ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Катализаторы представляют собой единый пористый композит, в котором металлические частицы покрыты оксидной оболочкой. Показано, что наиболее стабилен образец со стехиометрией Cu : Fe : Al = 45 : 22 : 33 ат. %, синтезированный из порошкообразного прекурсора в две стадии. На первой стадии проводили механохимическое сплавление порошков железа и меди, а на второй – механохимическую обработку полученного продукта, смешанного с алюминием. Это позволило обеспечить более равномерное распределение компонентов в прекурсор. Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы образцы керамометаллических катализаторов до и после реакции при 400°C. Выявлено, что наиболее активные при 350°C катализаторы имеют после обработки в восстановительной среде восстановленные центры Cu¹⁺ и Fe³⁺. Наименее активные катализаторы восстанавливаются полностью до Cu⁰ и частично до Fe⁰. Обнаружено что активность в области температур 330–400°C определяется не только железными, но и медными активными центрами на поверхности катализаторов или их совместным действием. Двухстадийная мехактивация, по-видимому, приводит к более глубокому химическому взаимодействию компонентов – Fe и Cu, что обеспечивает более высокую активность бесхромовых CuFeAl керамометаллических катализаторов.

Ключевые слова: керамометаллические катализаторы CuFeAlO/CuFeAl, РФА, РФЭС, СЭМ, среднетемпературная паровая конверсия СО

DOI: 10.31857/S0453881123010100, **EDN:** KJDHAM

ВВЕДЕНИЕ

Паровая конверсия СО является важнейшей стадией в процессе получения водорода по реакции паровой конверсии метана [1, 2]. Процесс паровой конверсии СО проводят в два этапа. На первом (среднетемпературном) реакция осуществляется при 320–450°C, на втором (низкотемпературном) – при 150–250°C [1]. Для сред-

нетемпературной конверсии СО используются преимущественно катализаторы на основе смешанных оксидов железа и хрома [3–5]. Однако хром является токсичным компонентом, поэтому многими исследователями предпринимаются попытки заменить его другими промоторами, позволяющими повысить стабильность при сохранении активности [6–11].

Поиску оптимального соотношения компонентов и методов приготовления стабильных и активных не содержащих хром катализаторов среднетемпературной паровой конверсии СО посвящены многочисленные исследования. По литературным данным [7] наиболее активен смешанный оксид с соотношением Cu : Fe : Al = 1 : 1 : 1.

Сокращения и обозначения: РД – рентгеновская дифракция; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; МА – механохимическая активация; ГТО – гидротермальная обработка; ОКР – область когерентного рассеяния; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; $E_{\text{св}}$ – энергия связи.

Согласно [8, 11] максимальной активностью обладает нанесенная на мезопористый оксид алюминия Cu-Fe-шпинель при соотношении Cu : Fe = 1 : 1. По результатам работы [10] самым активным является феррит с весовым отношением Fe/Al = 10 и Fe/Cu = 5. Среди методов приготовления катализаторов наиболее высокое качество обеспечивает метод соосаждения [7, 10, 12], имеющий существенные технологические недостатки. Этим недостаткам лишен метод мехактивации и последующей гидротермальной обработки, которым получают керамометаллические катализаторы. Механохимическая активация в последние годы рассматривается как перспективный экологически чистый метод приготовления катализаторов, в том числе композитных [13, 14]. В результате мехактивации предшественников повышается дисперсность материалов и образуются дефекты структуры в объеме и на поверхности, что позволяет модифицировать каталитические свойства [15].

Паровая конверсия CO – экзотермическая реакция, а теплопроводность традиционных оксидных катализаторов является недостаточной для предотвращения разогрева каталитического слоя [16]. Для гранул, обычно используемых в промышленных условиях, характерно внутридиффузионное торможение, поскольку в них слабо развиты транспортные поры [17]. С этой точки зрения перспективными оказываются высокопористые керамометаллические катализаторы [18, 19], которые показали достаточно значительную активность единицы объема в низкотемпературной паровой конверсии CO из-за развитой полидисперсной пористой структуры и хорошую теплопроводность благодаря большому содержанию частиц металла. Эти материалы обладают высокой насыпной плотностью каталитического слоя. Ранее были изучены CuFeAl керамометаллические катализаторы в низкотемпературной паровой конверсии CO [19, 20]. Однако по сравнению с традиционными оксидными системами образцы оказались недостаточно стабильны. Целью настоящей работы было исследование факторов, способствующих повышению активности и стабильности керамометаллических CuFeAl-катализаторов в восстановительной реакционной среде среднетемпературной паровой конверсии CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамометаллы синтезировали, используя в качестве исходного сырья алюминиевую пудру марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), порошкообразную медь марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-75) и порошкообразное железо марки ПЖВ 1.17.28 (ГОСТ 9849-86) в различных атомных отношениях (Cu₄₅Fe₂₂Al₃₃, Cu₂₈Fe₂₂Al₅₀, Cu₂₄Fe₂₀Al₅₆). Синтез предусматривал несколько стадий:

а) механохимическое сплавление (МА) в одну стадию смесей порошков Cu, Fe, Al в планетарной мельнице АПФ-2 (ИХТМС СО РАН, Россия) при ускорении 20 g (стальные шары диаметром 5 мм при весовом соотношении 1 : 20) осуществляли в течение 12 мин. Двухстадийный синтез проводили дополнительно для образца Cu₄₅Fe₂₂Al₃₃-24. На первой стадии механохимическое сплавление выполняли для смеси Cu + Fe в течение 90 мин аналогично [21]. На второй стадии полученный порошок смешивали с алюминиевой пудрой и проводили механохимическое сплавление в течение 24 мин [21];

б) гидротермальную обработку (ГТО) порошкообразного продукта МА, предварительно засыпанного в специальную пресс-форму из нержавеющей стали, осуществляли в течение 4 ч при ~100°C. Гидротермальная обработка приводила к частичному окислению алюминия и гидролизу, что обеспечивало цементирование металлических частиц в монолит;

в) после извлечения керамометаллического монолита из пресс-формы его сушили и прокаливали при 550°C на воздухе.

Фазовый состав предварительно размолотых образцов керметов до и после реакции исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции (РД) на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (“Bruker”, Германия) с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Рентгенограммы были записаны с использованием излучения CuK_α (длина волны λ = 1.5418 Å) в интервале углов 2θ от 25° до 85° с шагом 0.05°. Фазы идентифицировали с помощью баз данных PDF-2 и PDF-4 (ICDD-JCPDS). Оценку весовых соотношений содержания фаз, а также уточнение параметров элементарной ячейки для каждой фазы производили методом Ритвельда с применением программы TOPAS. Для определения области когерентного рассеяния (ОКР) использовали формулу Шеррера.

Морфологию поверхности материалов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6460 LV (“Jeol”, Япония). Исследовали рельеф поверхности керамометаллов на изломе гранул, а также микроструктуру полированной поверхности керамометалла.

Для определения удельной поверхности ($S_{уд}$) катализаторов записывали изотермы адсорбции азота при температуре 77 К с использованием автоматизированного прибора ASAP-2400 (“Micromeritics”, США). Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Химический состав поверхности катализаторов после каталитических измерений оценивали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследования проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре,

Таблица 1. Активность керамометаллических катализаторов до и после перегрева при 400° в реакционной среде

Образец	Активность, k						$S_{уд}$, м ² /г		КА, 350°, после испытаний, с ⁻¹ М _{Cu} ²⁻
	с ⁻¹				с ⁻¹ /м ²		исходный	после испытаний	
					до испытаний	после испытаний			
	330°C	350°C	400°C	350°C	330°C	350°C			
Cu45Fe22Al33	~1.4	Деактивация			0.04	<0.001	22.7	17.0	≤0.001
Cu45Fe22Al33-24	2.3	2.1	3.2	1.4	0.43	0.28	10.7	7.2	0.7
Cu28Fe22Al50	0.8	0.6	0.9	0.4	0.05	0.04	29.7	27.0	0.4
Cu24Fe20Al56	0.1	0.1	0.3	0.2	~0.003	~0.008	30.4	30.0	0.1

Примечание. КА – удельная активность, отнесенная к содержанию поверхностных атомов меди, оцененному по данным РФЭС (см. табл. 4).

оснащенном полусферическом энергоанализатором РНОIBOS-150 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом (“SPECS Surface Nano Analysis GmbH”, Германия). Для записи спектров применяли немонахроматизированное излучение AlK_α ($h\nu = 1486.61$ эВ). Обработку данных производили с помощью пакета программ CasaXPS. Для учета эффекта зарядки образцов использовали пик Al2p с энергией связи 74.5 эВ, соответствующий оксиду алюминия. Фон неупруго рассеянных электронов аппроксимировали функцией Ширли. Отличительной особенностью спектрометра является наличие ячейки высокого давления, предназначенной для обработки катализаторов в смесях газов при различных температурах и последующего их переноса в аналитическую камеру спектрометра без контакта с атмосферой воздуха [22]. Перед измерениями катализаторы обрабатывали в кислороде, а затем в водороде. В обоих случаях обработку осуществляли при атмосферном давлении при температуре 330°C в течение 1 ч. Запись спектров производили в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре. Более детально методика эксперимента описана в работе [19].

Каталитические измерения в реакции паровой конверсии CO ($CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$) проводили в проточном реакторе, анализ состава реакционной смеси выполняли газохроматографическим методом. Катализаторы активировали в смеси 5% H₂ в гелии при 350°C, объемной скорости подачи 3000–4000 ч⁻¹, скорость подъема температуры 2 град/мин. Активность измеряли при атмосферном давлении, при температурах 330, 350, 400, 350°C. Состав реакционной смеси: CO : H₂O : H₂ = 5.5 : 50 : 44.5; отношение пар : газ = 1.0, время контакта – 0.06 с. Измерения осуществляли в

кинетической области на фракции образцов 0.14–0.25 мм, навеске 0.5 г. Активность оценивали по величине константы скорости прямой реакции, рассчитанной в приближении первого порядка по CO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Активность и стабильность CuFeAlO/CuFeAl керамометаллов в паровой конверсии CO

Как видно из табл. 1 начальная активность катализаторов при 330°C существенно различается. Катализаторы с меньшим содержанием меди и большим содержанием алюминия (Cu28Fe22Al50 и Cu24Fe20Al56) имеют активность ниже, чем катализаторы Cu45Fe22Al33 и Cu45Fe22Al33-24, хотя их удельная поверхность заметно выше. Достаточно значительная удельная поверхность, несмотря на то что размер частиц металлических порошков после МА составляет десятки мкм, обусловлена высокой удельной поверхностью оксидного слоя. Этот слой формируется в процессе ГТО и прокаливания. Развитая поверхность этого слоя хорошо видна на снимках СЭМ (рис. 1).

После пребывания в реакционной среде при 400°C активность при 350°C существенно падает. Одной из причин этого является уменьшение удельной поверхности катализаторов Cu45Fe22Al33 и Cu45Fe22Al33-24. Однако для катализаторов Cu28Fe22Al50 и Cu24Fe20Al56, имеющих крайне низкую начальную активность, сокращение удельной поверхности незначительно (табл. 1). Сравнивая активности, отнесенные к единице поверхности катализаторов, до и после выдерживания при 400°C, можно сделать вывод что активность и стабильность активных центров на поверхности катализаторов значительно различа-

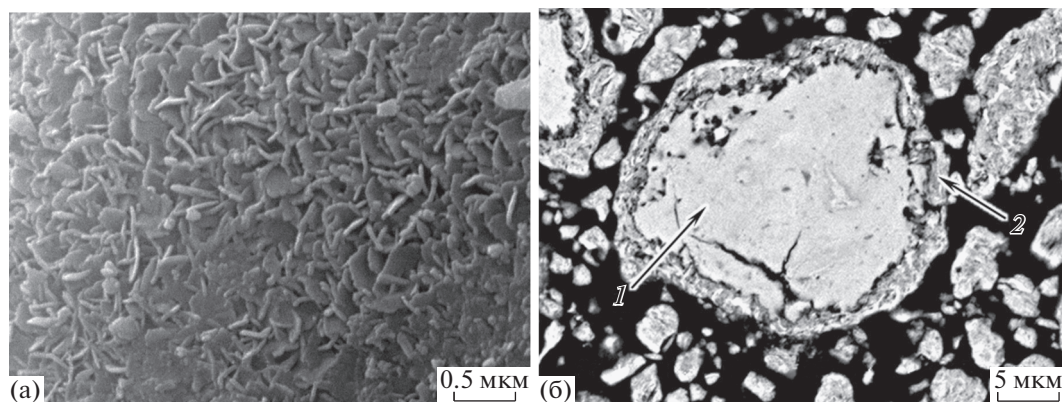


Рис. 1. Изображение СЭМ поверхности керамометаллического катализатора (а) и шлифа керамометаллического катализатора (б): 1 – металлическое ядро, 2 – оксидная оболочка.

ются у разных катализаторов. Наиболее перспективным представляется образец $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ -24, полученный при мехактивации в две стадии.

Особенности структуры и микроструктуры керамометаллических катализаторов

Для выяснения причин различия удельной активности был проведен детальный рентгенофазовый анализ образцов до и после реакции при 400°C (рис. 2, 3, табл. 2, 3). Почти для всех керамометаллических катализаторов до испытаний характерно наличие металлических фаз Cu , Fe и Al (Al , PDF#04-0787, Cu , PDF#04-0836, Fe , PDF#06-0696), твердого раствора алюминия в меди $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$, а также интерметаллида Al_4Cu_9 (PDF#24-0003) (табл. 2, рис. 2). В образце $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ -24 отсутствует фаза металлического алюминия. В образцах $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$, $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ -24 присутствует интерметаллид $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (PDF#25-112). Обнаружены также оксидные фазы: CuO (PDF#05-0661) у всех, кроме $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$, а также фаза со структурой шпинели у всех катализаторов. Параметр шпинели у образцов $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ и $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ промежуточный между параметром Fe_3O_4 (8.396 Å, PDF#19-0629) и CuFe_2O_4 (8.349 Å, PDF#25-0283). Параметр $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ -24 ближе к таковому чистой шпинели CuFe_2O_4 . Параметр $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ заметно меньше (8.320 Å) и ближе к шпинели Fe_2AlO_4 (8.273 Å, PDF#01-089-7408). Необходимо отметить, что для тройной системы (Fe , Cu , Al) по параметру решетки шпинели состав определить сложно.

Сравнение активности и фазового состава исходных катализаторов можно проводить только для оксидной части, которая сконцентрирована в поверхностном слое керамометаллов (рис. 16). При сопоставлении структурных параметров с активностью единицы поверхности при 330°C

можно сделать вывод, что самый высокий вклад в активность дает шпинель CuFe_2O_4 , содержание которой максимально именно у наиболее активного образца $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ -24, а также оксид меди (табл. 1, 2). В состав менее активных, но сопоставимых между собой образцов входит либо достаточно большое количество шпинели ($\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$), либо большое количество оксида меди ($\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$), которая после активации переходит в активную металлическую медь. Самый неактивный образец ($\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$) оксида меди не содержит вообще, а шпинель по параметру решетки ближе к Fe_3O_4 , менее активной в высокотемпературной паровой конверсии CO [12].

После испытаний по данным рентгенофазового анализа ряд количественных изменений наблюдается в металлических ядрах, несмотря на то что они закрыты оксидной оболочкой. Так, содержание алюминия заметно падает во всех образцах, где он регистрировался до испытаний (табл. 2, 3). По-видимому, это обусловлено его окислением водой, имеющейся в реакционной среде. Содержание фазы железа у образцов $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$, $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ -24 примерно постоянно, у образца $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ немного снижается, а у $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ растет с 6 до 12 мас. % (табл. 2, 3). Сложно ведут себя интерметаллические соединения: концентрация твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$ заметно уменьшается в образце $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ с 29 до 5 мас. %, а в остальных катализаторах его концентрация примерно постоянна. Также неоднозначно поведение интерметаллида Al_4Cu_9 : существенное увеличение концентрации наблюдается именно в образце $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ -24. В остальных керамометаллических катализаторах его концентрация примерно постоянна. Можно полагать, что интерметаллид Al_4Cu_9 образуется в реакционной среде из твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$, поскольку избыточное количество алюминия концентрируется на

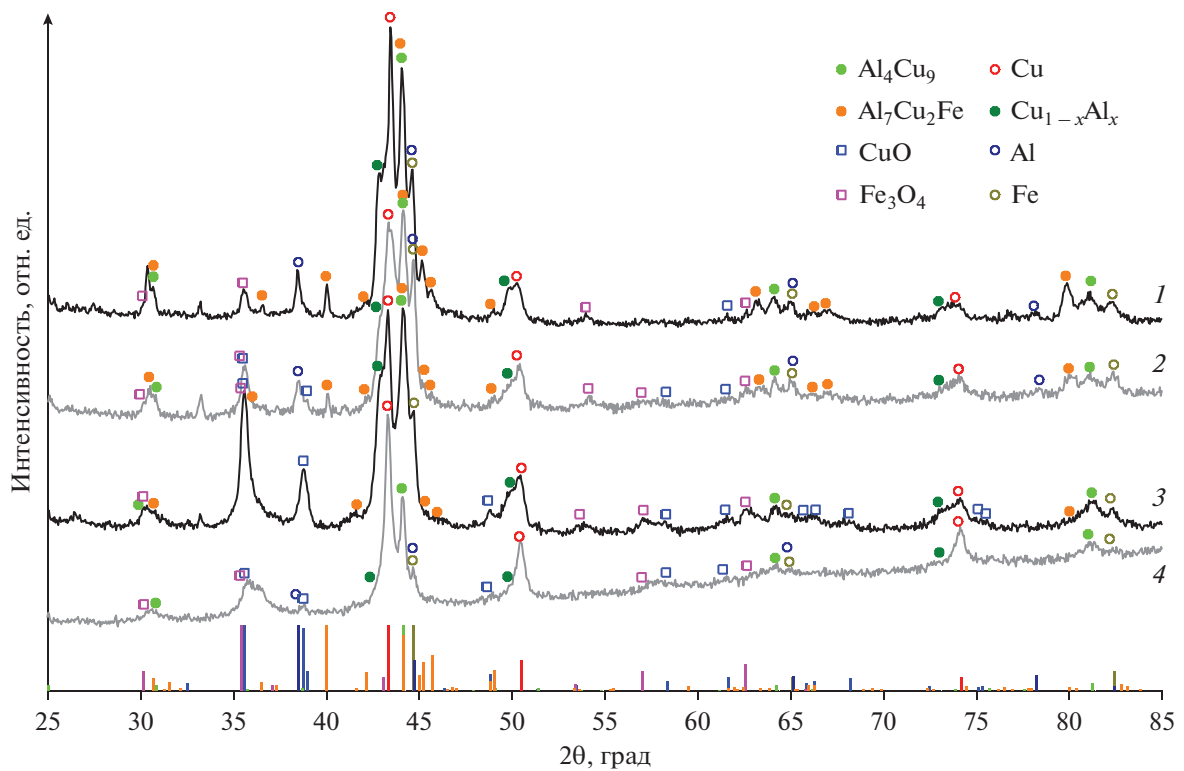


Рис. 2. Рентгенограммы образцов керамометаллических катализаторов до испытаний: 1 – Cu₂₄Fe₂₀Al₅₆, 2 – Cu₂₈Fe₂₂Al₅₀, 3 – Cu₄₅Fe₂₂Al₃₃₋₂₄, 4 – Cu₄₅Fe₂₂Al₃₃.

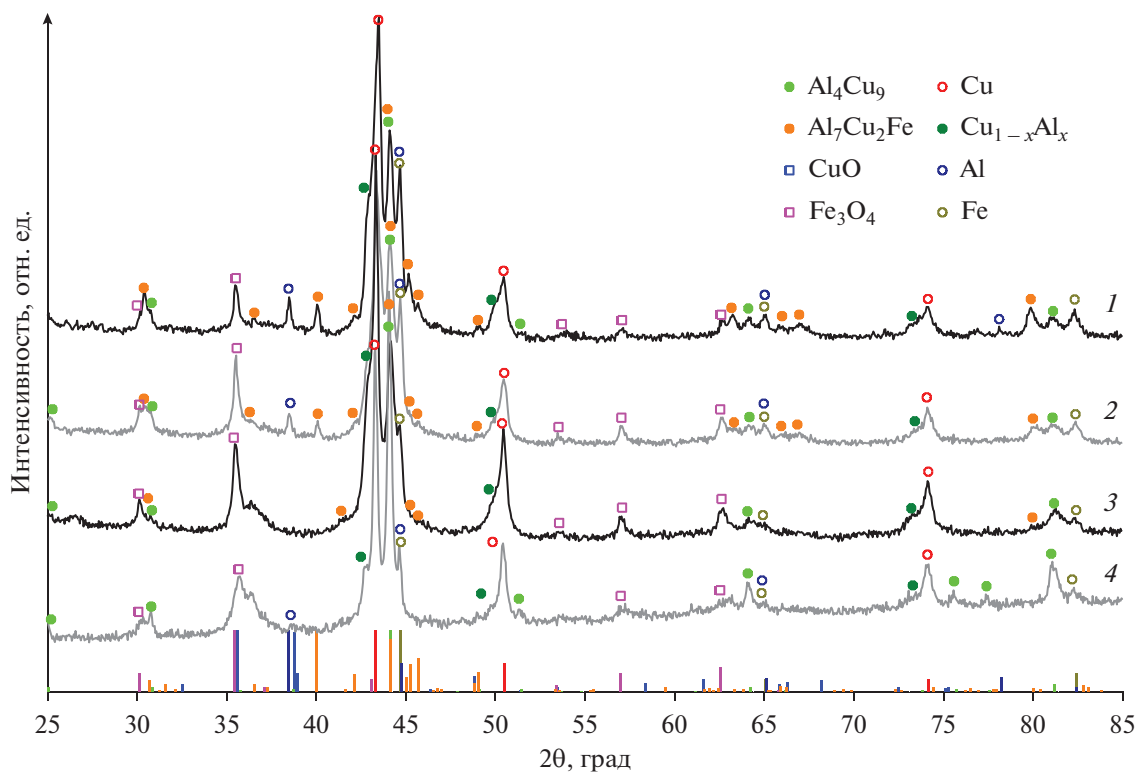


Рис. 3. Рентгенограммы образцов керамометаллических катализаторов после каталитических испытаний: 1 – Cu₂₄Fe₂₀Al₅₆, 2 – Cu₂₈Fe₂₂Al₅₀, 3 – Cu₄₅Fe₂₂Al₃₃₋₂₄, 4 – Cu₄₅Fe₂₂Al₃₃.

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа керамометаллических катализаторов до испытаний

Образец	Параметры РСА	Cu	$Cu_{1-x}Al_x$	Al	Fe	Al_4Cu_9	Al_7Cu_2Fe	CuO	Шпинель
Cu24Fe20Al56	ОКР, нм	27	16	22	30	14	40	н/о	20
	Содержание, мас. %	20	18	9	6	28	12	н/о	6
	Параметр решетки, Å	н/о	3.649(2) $x = 0.08$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.374(2)
Cu28Fe22Al50	ОКР, нм	10	24	>100	23	18	45	40	16
	Содержание, мас. %	39	5	7	11	21	3.5	1.5	12
	Параметр решетки, Å	н/о	3.658(2) $x = 0.10$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.360(2)
Cu45Fe22Al33-24	ОКР, нм	21	13	н/о	22	13	13	30	13
	Содержание, мас. %	26	10	н/о	3	25	2	10	24
	Параметр решетки, Å	н/о	3.653(2) $x = 0.09$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.354(2)
Cu45Fe22Al33	ОКР, нм	40	11	13	13	28	н/о	18	13
	Содержание, мас. %	14	28	16	6	14	н/о	20	2
	Параметр решетки, Å	н/о	3.617(2) $x = 0.01$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.320(2)

Примечание: РСА – рентгеноструктурный анализ; н/о – не обнаружено.

Таблица 3. Данные рентгенофазового анализа керамометаллических катализаторов после каталитических испытаний

Образец	Параметры РСА	Cu	$Cu_{1-x}Al_x$	Al	Fe	Al_4Cu_9	Al_7Cu_2Fe	CuO	Шпинель
Cu24Fe20Al56	ОКР, нм	24	17	50	22	17	40	н/о	30
	Содержание, мас. %	28	15	5	12	21	12	н/о	8
	Параметр решетки, Å	н/о	3.647(2) $x = 0.07$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.383(2)
Cu28Fe22Al50	ОКР, нм	13	23	>100	20	17	45	н/о	22
	Содержание, мас. %	43	4	3	10	20	5	н/о	15
	Параметр решетки, Å	н/о	3.658(2) $x = 0.10$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.382(2)
Cu45Fe22Al33-24	ОКР, нм	40	12	н/о	19	13	13	н/о	17
	Содержание, мас. %	33	12	н/о	4	25	2	н/о	24
	Параметр решетки, Å	н/о	3.649(2) $x = 0.08$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.384(2)
Cu45Fe22Al33	ОКР, нм	40	25	13	35	32	н/о	н/о	13
	Содержание, мас. %	25	5	15.5	4.5	29	н/о	н/о	21
	Параметр решетки, Å	н/о	3.661(2) $x = 0.11$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.344(2)

Примечание: РСА – рентгеноструктурный анализ; н/о – не обнаружено.

межзеренных границах [23]. Таким образом, восстановительная реакционная среда заметно влияет на металлические ядра, находящиеся в объеме керамометаллических катализаторов.

Достаточно очевидно меняются содержания CuO и Cu^0 до и после испытаний. В отработанных катализаторах оксид меди отсутствует, а содержание металлической меди после восстановительной активации и восстановительной реакционной среды возрастает (табл. 2, 3). Количество фазы шпинели в катализаторах $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ и $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ немного повышается, в $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33-24}$ не изменяется, а в $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ растет с 2 до 21 мас. %. Во всех случаях увеличивается и параметр шпинели. У образцов $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$, $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33-24}$ он приближается к параметру Fe_3O_4 , у $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ — к таковому шпинели CuFe_2O_4 . Учитывая слабую интенсивность и достаточно большое уширение пиков (рис. 2, 3), оценка параметров шпинели весьма приближительна.

Ранее для реакции низкотемпературной паровой конверсии CO была выявлена тенденция повышения активности с увеличением содержания интерметаллида Al_4Cu_9 [20]. В нашем случае при сравнении активности образцов при 350°C после пребывания в реакционной среде при 400°C можно сделать вывод об отсутствии какой-либо однозначной связи с фазовым составом оксидной оболочки керамометаллов, а также концентрацией и дисперсностью металлической меди (табл. 3). Последнее является следствием того, что металлическая медь существует не только на поверхности оксидной оболочки, но и в объеме катализаторов, в металлических ядрах. Поэтому для выявления факторов, влияющих на активность и стабильность керамометаллических катализаторов, было проведено исследование свойств поверхности выгруженных катализаторов методом РФЭС.

*Исследование химического состава
поверхностного слоя катализаторов CuFeAl
после испытаний методом РФЭС*

На рис. 4 представлены спектры $\text{Fe}2p$ катализаторов после обработки в кислороде (O_2) и после последующей обработки в водороде (O_2/H_2). Спектры $\text{Fe}2p$ вследствие спин-орбитального взаимодействия представляют собой дублет $\text{Fe}2p_{3/2}-\text{Fe}2p_{1/2}$, интегральные интенсивности компонент которого соотносятся как 2 : 1 (рис. 4). Как правило, для определения состояния железа используются как положение основной линии $\text{Fe}2p_{3/2}$, так и форму спектра $\text{Fe}2p$, а именно интенсивность и относительное положение сателлитов, обусловленных проявлением многоэлектронных процессов. Высокое значение энергии связи ($E_{\text{св}}$) $\text{Fe}2p_{3/2}$ (711.1 эВ) и наличие ярко выраженных сателлитов

в районе 719.8 эВ свидетельствуют, что в окисленных катализаторах железо находится в состоянии Fe^{3+} [19, 24]. Восстановительная обработка образцов $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ и $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33-24}$ не ведет к каким-либо изменениям спектров $\text{Fe}2p$, т.е. химическое состояние железа не меняется. В то же время в спектрах катализаторов $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ появляется дополнительный дублет $\text{Fe}2p_{3/2}-\text{Fe}2p_{1/2}$ с энергией связи $\text{Fe}2p_{3/2}$, равной 707.2 эВ. Столь низкое значение энергии связи $\text{Fe}2p_{3/2}$ характерно для железа в металлическом состоянии [25]. Следовательно, железо частично восстанавливается в катализаторах $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ в атмосфере водорода при 330°C . Доля железа в металлическом состоянии составляет 30 и 60% соответственно. Результаты анализа РФЭС-спектров приведены в табл. 4.

Спектры $\text{Cu}2p$ катализаторов после обработки в кислороде (O_2) и после последующей обработки в водороде (O_2/H_2) представлены на рис. 5. Спектры $\text{Cu}2p$ также представляют собой дублет $\text{Cu}2p_{3/2}-\text{Cu}2p_{1/2}$, интегральные интенсивности компонент которого соотносятся как 2 : 1. Форма спектров позволяет утверждать, что в приповерхностном слое катализаторов после обработки в кислороде медь находится преимущественно в состоянии Cu^{2+} . В пользу этого свидетельствуют высокая энергия связи $\text{Cu}2p_{3/2}$, равная 933.7 эВ, а также наличие интенсивных сателлитов, характерных исключительно для Cu^{2+} [19, 24]. Обработка в водороде приводит к существенному изменению спектров. Так, спектры $\text{Cu}2p$ катализаторов $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ содержат только два узких пика $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Cu}2p_{1/2}$. Отсутствие сателлитов и низкая энергия связи $\text{Cu}2p_{3/2}$, равная 932.7 эВ, указывают на то, что медь находится в состоянии Cu^{1+} и/или Cu^0 . Оба состояния меди характеризуются близкой энергией связи $\text{Cu}2p_{3/2}$. Для того, чтобы их отличить, были записаны дополнительно рентген-индуцированные Оже-спектры CuLMM и рассчитан так называемый Оже-параметр α . В данном случае Оже-параметр равен сумме энергии связи $\text{Cu}2p_{3/2}$ и положения максимума Оже-спектра CuLMM на шкале кинетических энергий электронов. В соответствии с литературными данными, значения Оже-параметра для массивных образцов металлической меди, Cu_2O и CuO составляют 1851.0–1851.4, 1848.7–1849.3 и 1851.4–1851.7 эВ соответственно [19, 24]. Для восстановленных катализаторов $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ Оже-параметр равен 1851.1 эВ, что характерно для меди в металлическом состоянии (табл. 4). Следовательно, обработка в водороде этих катализаторов приводит не только к частичному восстановлению $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0$ (рис. 5б), но и к полному восстановлению меди $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$.

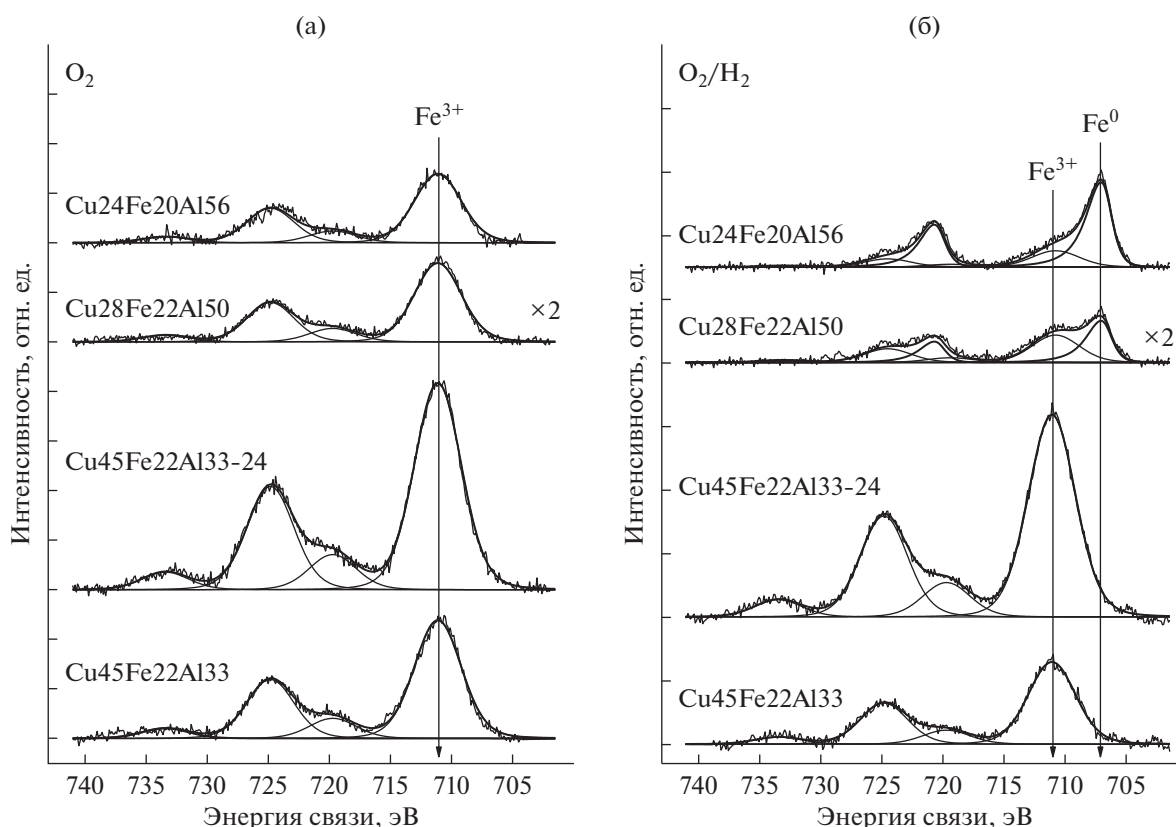


Рис. 4. Спектры $Fe2p$ исследованных катализаторов: а – после обработки в кислороде ($P_{O_2} = 1$ бар; $T = 330^\circ C$); б – после последующей обработки в водороде ($P_{H_2} = 1$ бар; $T = 330^\circ C$). Спектры нормированы на суммарную интегральную интенсивность соответствующих спектров $Al2p$, $Cu2p$ и $Fe2p$.

Спектры $Cu2p$ восстановленных катализаторов $Cu45Fe22Al133$ и $Cu45Fe22Al133-24$ имеют более сложную форму (рис. 5б). Основной пик $Cu2p_{3/2}$ состоит из двух пиков: интенсивного асимметричного в районе 932.7 эВ и низкоинтенсивного симметричного в области больших энергий связи. Для интенсивного пика Оже-параметр равен 1851.1 эВ (табл. 4), что соответствует меди в металлическом состоянии. Для второго пика определить Оже-параметр не представляется возможным. Однако положение этого пика (934.2–934.8 эВ) характерно для меди в окисленном состоянии Cu^{2+} .

Таким образом, поверхностный слой керамометаллических катализаторов после пребывания при $400^\circ C$ в реакционной среде и тренировки в кислороде находится в окисленном состоянии; железо и медь присутствуют преимущественно в состояниях Fe^{3+} и Cu^{2+} (табл. 4). Последующая обработка в водороде проявляет различия в химических свойствах поверхностного слоя. Для образцов с невысоким содержанием меди ($Cu28Fe22Al150$ и $Cu24Fe20Al156$) характерна легкая восстанавливаемость до состояния Cu^0 и ча-

стичное восстановление до состояния Fe^0 без образования каких-либо промежуточных состояний (Fe^{2+} , Fe^{1+}). В то же время для катализаторов с большим содержанием меди и меньшим – железа ($Cu45Fe22Al133$, $Cu45Fe22Al133-24$) после тренировки в водороде в поверхностном слое наблюдается стабильное состояние Fe^{3+} . Оксид меди (Cu^{2+}) исчезает. Однако окисленные соединения меди не полностью восстанавливаются до Cu^0 . Часть меди имеет степень окисления Cu^{2+} (табл. 4).

Ранее методом РФЭС были исследовали оксидные $CuFeAl$ -системы, полученные различными способами [12]. Предварительно образцы вакуумировали при комнатной температуре. Даже после такой мягкой предобработки на поверхности помимо центров Cu^{2+} в CuO были выявлены восстановленные центры Cu^+ (Cu^0) без детального анализа их природы. Обнаружено, что активность в среднетемпературной паровой конверсии CO пропорциональна концентрации этих легко восстанавливаемых центров. Для шпинели $CuFe_2O_4$, нанесенной на оксид алюминия [8], после вакуумирования при комнатной температуре, также было показано, что в самой активной шпинели

Таблица 4. Значения энергий связи $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{3/2}$ и Оже-параметра α (эВ) исследованных катализаторов*

Образец	Тренировка	$\text{Cu}2p_{3/2}$	α	Состояние	$\text{Fe}2p_{3/2}$	Состояние	$\text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Fe} + \text{Al})$
Cu45Fe22Al33	O_2	933.7	1851.3	Cu^{2+} (100%)	711.1	Fe^{3+}	0.41
	O_2/H_2	932.7	1851.1	Cu^0 (90%)	711.1	Fe^{3+}	0.44
		934.8	н/о	Cu^{1+} (10%)			
Cu45Fe22Al33-24	O_2	933.7	1851.3	Cu^{2+} (100)	711.1	Fe^{3+}	0.30
	O_2/H_2	932.7	1851.1	Cu^0 (90%)	711.1	Fe^{3+}	0.40
		934.2	н/о	Cu^{1+} (10%)			
Cu28Fe22Al50	O_2	933.7	1851.3	Cu^{2+} (100%)	711.1	Fe^{3+}	0.13
	O_2/H_2	932.7	1851.1	Cu^0 (100%)	707.2	Fe^0 (30%)	0.10
					711.1	Fe^{3+} (70%)	
Cu24Fe20Al56	O_2	933.7	1851.3	Cu^{2+} (100%)	711.1	Fe^{3+}	0.09
	O_2/H_2	932.7	1851.1	Cu^0 (100%)	707.2	Fe^0 (60%)	0.07
					711.1	Fe^{3+} (40%)	

* Калибровка проведена по линии $\text{Al}2p$ ($E_{\text{CB}} = 74.5$ эВ).
Примечание: н/о – параметр не определен.

нели состава $\text{Cu}1.5\text{Fe}1.5\text{O}_x$ концентрация легко восстанавливающихся центров $\text{Cu}^+(\text{Cu}^0)$ тоже наибольшая. Дополнительно выявлено, что в активном образце отношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ минимальное, т.е. устойчивость оксида железа к восстановлению максимальная. В работе [26] было продемонстрировано, что для системы CuFeO_x в реакционной среде концентрация восстановленной меди снижается с повышением температуры. Позднее в [27] было обнаружено, что в зависимости от условий приготовления смешанного оксида CuFeO_x концентрация восстановленных центров меди в реакционной среде может снижаться с повышением температуры от 188 до 376°C либо, наоборот, расти. Различаются и химические свойства восстановленных центров. У образца CuFeO_x , активного в высокотемпературной области паровой конверсии CO , в реакционной среде, содержащей помимо водорода CO и воду (*in situ*), при 311°C преобладают центры Cu^+ [26], а у образцов CuFeO_x , более активных в низкотемпературной области, в реакционной среде при 250°C – центры Cu^0 [8].

В работе [28] было показано существенное уменьшение концентрации меди после восстановления в водород. Полученные данные объяснили формированием слоя оксида железа поверх частиц металлической меди. Этот вывод можно рассматривать как гипотезу, требующую дополнительного подтверждения, поскольку прямые данные просвечивающей электронной микроско-

пии свидетельствуют об обратном – в восстановительной среде на поверхности оксида железа формируются частицы металлической меди [26, 27]. В целом метод РФЭС применяли для исследования исходных, окисленных при высоких температурах катализаторов, для восстановленных систем и для изучения поверхности катализаторов в реакционной среде *in situ* при общем давлении компонентов газовой смеси в пределах нескольких Торр.

В настоящей работе мы исследовали катализаторы именно после измерений каталитической активности при существенно большем парциальном давлении компонентов. Такие испытания приводят к заметным изменениям фазового состава (табл. 2, 3) и удельной поверхности (табл. 3) катализаторов в согласии с литературными данными [12]. Оценка активности, отнесенной к суммарной концентрации восстановленных центров $\text{Cu}^+(\text{Cu}^0)$, показала, что она существенно различается для разных керамометаллических образцов. Можно полагать, что у изученных катализаторов имеются как минимум два типа высокоактивных центров в высокотемпературной паровой конверсии CO : металлическая медь, образовавшаяся из оксида меди, и кластеры [26], сформировавшиеся при восстановлении смешанного оксида CuFeO_x . Свойства последних существенно зависят от взаимодействия металл–носитель, структуры и размера частиц меди [27].

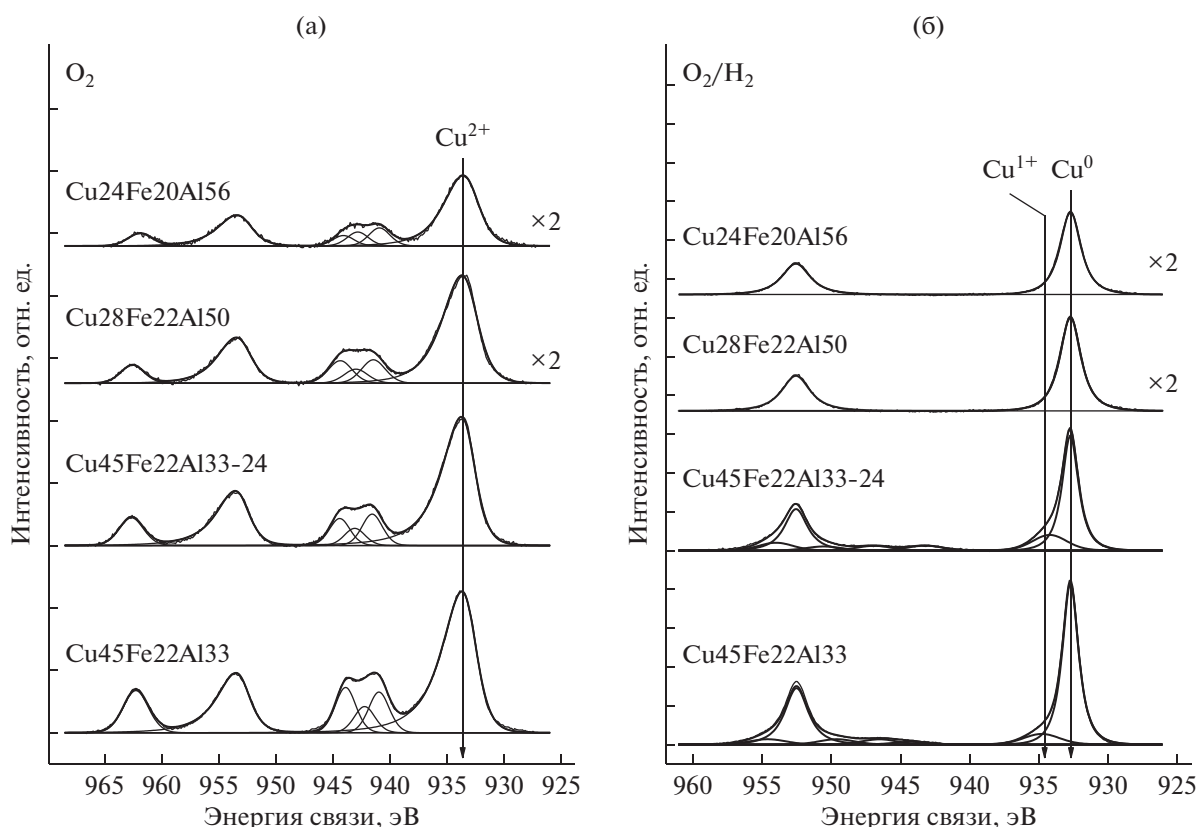


Рис. 5. Спектры $\text{Cu}2p$ исследованных катализаторов: а – после обработки в кислороде ($P_{\text{O}_2} = 1$ бар; $T = 330^\circ\text{C}$); б – после последующей обработки в водороде ($P_{\text{H}_2} = 1$ бар; $T = 330^\circ\text{C}$). Спектры нормированы на суммарную интегральную интенсивность соответствующих спектров $\text{Al}2p$, $\text{Cu}2p$ и $\text{Fe}2p$.

Взаимосвязь способа приготовления и состава прекурсоров со свойствами оксидной пленки в керамометаллах и стабильностью активных центров

Как видно из сопоставления данных табл. 1 и 4 наиболее активный и стабильный катализатор $\text{Cu}45\text{Fe}22\text{Al}33-24$ после обработки в водороде характеризуется наличием восстановленных центров меди Cu^+ и Cu^0 . При этом оксид железа не восстанавливается. Аналогичными свойствами обладает образец $\text{Cu}45\text{Fe}22\text{Al}33$ (табл. 4). Возможно, что такое поведение (восстановление окисленных состояний меди и отсутствие восстановления оксида железа) характерно для шпинели CuFe_2O_4 , обнаруженной в исходных образцах $\text{Cu}45\text{Fe}22\text{Al}33-24$ и $\text{Cu}45\text{Fe}22\text{Al}33$. Однако $\text{Cu}45\text{Fe}22\text{Al}33$ крайне малостабилен (табл. 1). Низкую активность и стабильность имеют образцы $\text{Cu}28\text{Fe}22\text{Al}50$ и $\text{Cu}24\text{Fe}20\text{Al}56$, которые легко восстанавливаются (до Cu^0 и, частично, до Fe^0) (табл. 4). К сожалению, сопоставление данных об активности меди, полученных в настоящей работе, с результатами других авторов не представляется возможным. Сведений об удельной активнос-

сти меди в температурном режиме реакции среднетемпературной конверсии у нас нет.

Для образцов $\text{Cu}28\text{Fe}22\text{Al}50$ и $\text{Cu}24\text{Fe}20\text{Al}56$ характерно высокое содержание алюминия, который в процессе синтеза может формировать шпинели с железом, например, Fe_2AlO_4 [PDF#01-089-7408]. Восстановление таких шпинелей способно приводить к их распаду с образованием металлического железа и оксида алюминия, что и наблюдается после обработки в водороде. С другой стороны, образец $\text{Cu}45\text{Fe}22\text{Al}33$, имеющий низкую стабильность, получен гидротермальным окислением продуктов механохимической активации порошков Cu , Fe и Al в одну стадию [27]. В этом случае в продуктах МА помимо смешанных сплавов преобладают продукты раздельного взаимодействия алюминия с медью и железом [29]. При синтезе керамометаллов из них формируется оксидный слой, содержащий отдельно смешанные оксиды алюминия и железа и смешанные оксиды алюминия и меди. Последние преимущественно активны в низкотемпературной области, но нестабильны, поэтому разрушаются после высокотемпературных испытаний.

Образец Cu₄₅Fe₂₂Al₃₃₋₂₄ был приготовлен из прекурсора, синтезированного в две стадии [21]. На первой стадии осуществляли механохимическое сплавление меди и железа. Оно было затруднено из-за различия кристаллических решеток: кубической гранцентрированной — у меди, и кубической объемно-центрированной — у железа, поэтому процесс проводили долго, в течение 90 мин, до полного исчезновения рефлексов железа в дифрактограммах. Затем полученный продукт подвергали механохимическому сплавлению с алюминием. Хотя полного взаимодействия меди и железа достичь не удалось, их взаимодействие и более равномерное перемешивание по сравнению с одностадийным синтезом было реализовано [21]. По-видимому, этот метод позволяет синтезировать относительно большее количество смешанной шпинели CuFeO_x, которую отличает повышенная активность и стабильность в высокотемпературном процессе конверсии CO [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние метода приготовления и стехиометрии порошкообразного прекурсора Cu–Fe–Al на активность и стабильность керамометаллических катализаторов CuFeAlO/CuFeAl в реакции среднетемпературной паровой конверсии CO. Катализаторы представляют собой металлические частицы, покрытые оксидной оболочкой, которая скрепляет частицы в единый пористый композит. Показано, что наиболее активен и стабилен образец Cu₄₅Fe₂₂Al₃₃₋₂₄ с соотношением Cu : Fe : Al = 45 : 22 : 33, синтезированный из порошкообразного прекурсора в две стадии. На первой стадии проводили механохимическое сплавление порошков железа и меди, а на второй — механохимическую обработку полученного продукта, смешанного с алюминием. Методами РФА, сканирующей электронной микроскопии, РФЭС исследованы образцы керамометаллических катализаторов до и после реакции при 400°C. Обнаружено, что активность в области температур 330–400°C определяется не только железными, но и медными активными центрами на поверхности катализаторов или их совместным действием. Двухстадийная мехактивация, по-видимому, приводит к более глубокому химическому взаимодействию компонентов — Fe и Cu, что обеспечивает большую активность бесхромовых CuFeAl керамометаллических катализаторов. Полученные катализаторы имеют хороший потенциал практического применения, если будет решен вопрос повышения их стабильности. Их высокая теплопроводность и механическая прочность, развитая пористая структура, а также значительная насыпная плотность делают их очень привлекательными для использования в компактных устройствах для производства водорода

и для создания структурированного катализаторного слоя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baraj E., Ciahomý K., Hlinčík T. // Fuel. 2021. V. 288. P. 119817.
2. Zhu M., Wachs I.E. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 722.
3. Damma D., Smirniotis P.G. // Curr. Opin. Chem. Eng. 2018. V. 21. P. 103.
4. Хасин А.А., Минюкова Т.П., Демешкина М.П., Баронская Н.А., Плясова Л.М., Кустова Г.Н., Зайковский В.И., Юрьева Т.М. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 6. С. 871.
5. Khassin A.A., Minyukova T.P., Plyasova L.M., Filonenko G.A., Yurieva T.M. / Catalysts Based on the Nanodispersed Metastable Iron Oxyhydroxide, 2-Line Ferrihydrite. Ch. 8 in: Advances in Nanotechnology. V. 2. Eds. Z. Bartul and J. Trenor. Nova Publishers, 2010. P. 347. ISBN: 978-1-60876-199-9.
6. Zhu M., Wachs I.E. // Catal. Today. 2018. V. 311. P. 2.
7. Bao Z., Ding W., Li Q. // Int. J. Hydrog. Eng. 2012. V. 37. I. 1. P. 951.
8. Jeong D.-W., Jha A., Jang W.-J., Han W.-B., Roh H.-S. // Chem. Eng. J. 2015. V. 265. P. 100.
9. Zhu M., Yalçın Ö., Wachs I.E. // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 232. P. 205.
10. Meshkani F., Rezaei M. // Renew. Eng. 2015. V. 74. P. 588.
11. Jeong D.-W., Subramanian V., Shim J.-O., Jang W.-J., Seo Y.-C., Roh H.-S., Gu J.H., Lim Y.T. // Catal. Lett. 2013. V. 143. P. 438.
12. Na H.-S., Jeong D.-W., Jang W.-J., Shim J.-O., Roh H.-S. // Int. J. Hydrog. Eng. 2015. V. 40. I. 36. P. 12268.
13. Фирсова А.А., Морозова О.С., Воробьева Г.А., Леонов А.В., Кухаренко А.И., Чолах С.О., Курмаев Э.З., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 188.

14. Морозова О.С., Фирсова А.А., Тюленин Ю.П., Воробьева Г.А., Леонов А.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 741.
15. Краснякова Т.В., Юрчило С.А., Моренко В.В., Носолев И.К., Глазунова Е.В., Хасбулатов С.В., Вербенко И.А., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 359.
16. Palma V., Ruocco C., Cortese M., Martino M. // Catalysts. 2019. V. 9. P. 991.
17. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Reshetnikov S.I., Valeev K.R., Vernikovskaya N.V., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Sadykov V.A. // Chem. Eng. J. 2019. V. 374. P. 405.
18. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Salanov A.N., Bakina O.V., Pervikov A., Yakovlev I.V., Lapina O.B., Sadykov V.A. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 19928.
19. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Saraev A.A., Kaichev V.V., Aidakov E.E., Smorygo O.L., Vazhnova A.I., Mikutski V.A. // Int. J. Hydr. Energy. 2022.
20. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Salanov A.N., Shtertser N.V., Sadykov V.A. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 221. P. 349.
21. Tikhov S.F., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Zaikovskii V.I., Salanov A.N., Sadykov V.A., Dudina D.V., Lomovsky O.I., Petrov S.A., Smorygo O.L., Gokhale A. // Materials. 2022. V. 15. I. 6. P. 2087.
22. Kaichev V.V., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Tsapina A.M. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 19668.
23. Dudina D.V., Lomovsky O.I., Valeev K.R., Tikhov S.F., Boldyreva N.N., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Zaikovskii V.I., Andreev A.S., Lapina O.B., Sadykov V.A. // J. Alloys Comp. 2015. V. 629 P. 343.
24. Fedorov A.V., Saraev A.A., Kremneva A.M., Selivanova A.V., Vorokhta M., Šmíd B., Bulavchenko O.A., Yakovlev V.A., Kaichev V.V. // ChemCatChem 2020. V. 12. № 19. P. 4911.
25. McIntyre N.S., Zetaruk D.G. // Anal. Chem. 1977. V. 49. P. 1521.
26. Hou M., Ma L., Ma H., Yue M. // J. Mater. Sci. 2017. V. 53. P. 1065.
27. Ma L., Ma H., Han D., Qiu M., Guan Y., Hu Y. // Catalysts. 2018. V. 8. P. 415.
28. Ye Y., Wang L., Zhang, S., Zhu Y., Shan F., Tao F. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 4385.
29. Tikhov S.F., Valeev K.R., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Boldyreva N.N., Zaikovskii V.I., Sadykov V.A., Dudina D.V., Lomovsky O.I., Romanenkov V.E., Pyatsyushik E.E. // J. Alloy. Comp. 2018. V. 736. P. 289.
30. Kameoka S., Tanabe T., Tsai A.P. // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 375. P. 16.

The Impact of Stoichiometry and Method of Synthesis of Powder Cu–Fe–Al Precursor on Stability and Activity of Ceramometals CuFeAlO/CuFeAl in High Temperature WGSR

S. F. Tikhov¹, *, K. R. Valeev¹, S. V. Cherepanova¹, A. N. Salanov¹, A. A. Saraev¹, V. V. Kaichev¹, and T. P. Minyukova¹

¹ Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russian Federation

*e-mail: tikhov@catalysis.ru

Ceramometal catalysts CuFeAlO/CuFeAl, obtained from various powdered Cu–Fe–Al precursors differing in stoichiometry and preparation method, were characterized by physicochemical methods and studied in the water gas shift reaction ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$). The catalysts are a monolith porous composites, in which metal particles are covered with an oxide shell. The sample Cu : Fe : Al = 45 : 22 : 33, synthesized from powder precursor in two stages was shown to be the most stable. At the first stage the mechanochemical melting of Cu and Fe powders was done. The mechanochemical treatment of obtained product and Al powder was performed at the second stage. This procedure provides the most homogeneous distribution of the components in the precursor. Initial and tested at 400°C ceramometal catalysts were characterized with XRD, SEM and XPS methods. It was revealed that the most active at 350°C catalysts after reductive treatment have Cu¹⁺ and Fe³⁺ sites. The least active catalysts are completely reduced to Cu⁰ and partially – to Fe⁰. It was found that the activity at 330–400°C is determined not only by iron, but also by copper active centers on the surface of the catalysts, or their combined action. Two-stage mechanical activation, apparently, leads to a deeper chemical interaction of the components – Fe and Cu, which provides a higher activity of chromium-free CuFeAl ceramic-metal catalysts.

Keywords: ceramometal CuFeAlO/CuFeAl catalysts, XRD, XPS, SEM, high temperature water gas shift reaction