

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ ПОРОШКА МЕДИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦЕРИЯ

© 2024 г. О. М. Жигалина^{1,*}, О. С. Морозова², Д. Н. Хмеленин¹, Е. Н. Черковский¹,
А. А. Фирсова², В. Г. Басу¹, Г. А. Воробьева²

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

*E-mail: zhigal@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 21.12.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 09.02.2024 г.

Методами электронной микроскопии, электронной дифракции, рентгенофазового и микро-рентгеноспектрального анализов, а также программируемого температурного восстановления СО (СО-ТПВ) исследовано влияние исходной структуры частиц порошков меди на каталитическую активность катализатора CeO_2/Cu . Наноконпозиты получены методом механохимического синтеза с использованием частиц меди, различающихся по размеру и морфологии: дендриты микронных размеров и наночастицы. Показано, что активность катализатора, полученного из наноразмерной меди, в 2 раза выше, что обусловлено наличием кластеров Cu_xO , расположенных на атомных ступеньках нанокристаллов оксида церия. Такое расположение кластеров, по-видимому, обеспечивает отсутствие блокировки активирующих центров. Таким образом, структура поверхности частиц оксида церия, формирующаяся при использовании наноразмерного порошка меди, является ключевым фактором, ответственным за каталитическую активность.

DOI: 10.31857/S0023476124030173, EDN: XNXCRP

ВВЕДЕНИЕ

В 1993 г. с помощью электронного парамагнитного резонанса было показано, что ионы меди, нанесенные на CeO_2 , “сильно взаимодействуют” с поверхностью последнего [1]. Такое взаимодействие (сильное взаимодействие металл–оксид) способствует образованию кислородных вакансий на поверхности оксида, внедрению ионов меди в поверхность CeO_2 и усиливается при повышении температуры [2]. Формирование центров со специфическими электронными свойствами способствовало проявлению каталитической активности системы $\text{Cu}-\text{CeO}_2$ в различных экологически и промышленно важных реакциях. В частности, в реакции селективного окисления СО в избытке H_2 (СО-PROX), которая применяется для очистки водорода от следов СО, отравляющих платиновые электроды в современных ячейках водородных двигателей [3]. Сильное взаимодействие медь–оксид церия приводит к появлению и проявлению свойств, необходимых для катализаторов реакции СО-PROX, а именно: отличные окислительно-восстановительные свойства, образование

кислородных вакансий на поверхности и в объеме, стабилизация активных центров Cu^+ , обмен электронами между окислительно-восстановительными парами $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ и $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [4, 5].

Сильное взаимодействие между поверхностью CeO_2 и ионами меди может реализовываться только при близком контакте между ними, чему способствуют различные методы приготовления медь–цериевых катализаторов. В данной работе использовали метод механохимического синтеза в шаровой вибро-мельнице как быстрый, дешевый и экологически чистый (безотходный) метод синтеза. Ранее было показано, что таким образом можно приготовить катализаторы как из различных медьсодержащих оксидов, отличающихся фазовым составом и морфологией, так и из металлической меди с частицами микронного размера [6, 7]. Каталитические свойства этих систем мало зависели от времени помола и не имели принципиальных различий [8].

В настоящей работе проведено сравнение активности в реакции СО-PROX для наноконпозитов $\text{Cu}-\text{CeO}_2$, приготовленных методом

механохимического синтеза с использованием частиц металлической меди, различающихся по размеру: наноразмерные и микронные. Показано, что строение и структура поверхности катализатора принципиально зависят от структурных особенностей частиц металлической меди. Это, в свою очередь, является определяющим фактором, влияющим на его каталитические свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все реактивы были аналитически классифицированы по чистоте: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ чистотой 99% (Sigma-Aldrich); электролитический металлический порошок Cu (Cu(M)) с дендритной структурой и чистотой 99.9% (GGP Metalpowder AG), проволока Cu чистотой 99.9% (Sigma-Aldrich), газы Ar, He, CO и H_2 чистотой 99.999%.

CeO_2 получали разложением $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе: соль нагревали от 20 до 500°C со скоростью 7°C/мин и затем отжигали в течение 2 ч при этой температуре. Ультрадисперсный порошок меди (Cu(N)) был получен из медной проволоки левитационно-струйным методом [9].

Для синтеза порошков Cu– CeO_2 1.66 г CeO_2 смешивали с 0.14 г металлического медного порошка в агатовой ступке и помещали в механохимический реактор, представляющий собой контейнер из нержавеющей стали, заполненный шариками из закаленной стали диаметром 3–5 мм. Реактор был герметично закрыт и закреплен на вибраторе. Измельчение порошков проводилось в статических условиях при комнатной температуре. Частота вибрации составляла 50 Гц, амплитуда – 7.25 мм, а средняя энергоемкость – 1 Вт/г. Время измельчения составляло 30 мин, что соответствовало энергетической дозе в 1.8 кДж. В измельченных порошках не было обнаружено следов металлического железа или оксида железа.

Исследование каталитической активности проводилось в проточном кварцевом трубчатом реакторе с внутренним диаметром 3 мм, подключенном к системе подготовки газа и газовому хроматографу, оснащенный детектором теплопроводности и двумя колонками (молекулярное сито NaX(13A) и Porapak QS). В реактор загружали 20 мг катализатора, помещая его в изотермическую область трубки. Реакционную смесь газов H_2 : CO : O_2 = 98 : 1 : 1 (об.%) продували через реактор со скоростью потока 40 мл/мин. Каталитическую активность тестировали в диапазоне температур 20–400°C, температуру реакции повышали постепенно с шагом 20°C. Требуемую температуру поддерживали в течение 15 мин для обеспечения устойчивого состояния. После испытания реактор охлаждали до комнатной температуры. Специальной предварительной обработки катализаторов не проводили. Конверсию CO (X_{CO} , %) рассчитывали следующим образом:

$$X_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}_{in} - \text{CO}_{out}}{\text{CO}_{in}}. \quad (1)$$

Селективность по CO (S_{CO} , %) рассчитывали с учетом конверсии O_2 (X_{O_2} , %):

$$S_{\text{CO}} = \frac{0.5X_{\text{CO}}}{X_{\text{O}_2}} \cdot 100 \quad (2)$$

в соответствии с уравнением реакции ($2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$).

Удельную площадь поверхности порошков Cu– CeO_2 измеряли по изотермам адсорбции–десорбции N_2 с помощью прибора Quantachrome NovaWin. Содержание металлической фазы в композициях Cu– CeO_2 определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с помощью прибора ThermoScientific iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Морфологию образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием прибора Prisma E (ThermoFisher Scientific, США). Наноструктуру частиц образца исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), дифракции электронов и картирования элементов (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, ЭДС) в просвечивающем электронном микроскопе Tecnai Osiris (ThermoFisher Scientific, США) с широкоугловым детектором темного поля при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для микроскопических исследований образцы порошков диспергировали в ацетоне с использованием ультразвуковой ванны в течение 5–30 мин для измельчения крупных конгломератов. После этого растворы наносили на медные и никелевые сетки с тонкой дырчатой углеродной подложкой. Рентгенограммы исходных и механоактивированных порошков регистрировали с помощью дифрактометра ДРОН-3 (“Буревестник”, Россия) с излучением CuK_α в диапазоне углов 20°–90°; количественный рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью компьютерных программ [10]. Размеры кристаллитов были рассчитаны с использованием уравнения Шеррера, а для CeO_2 в соответствии с [10]. Эксперименты по температурно-программируемому восстановлению (ТПВ) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре TG-DTA/DSC (NETZSCH STA 449C, Германия), оснащенный масс-спектрометром (МС) AEOLUS-32, в диапазоне температур 20–400°C при скорости нагрева 10°C/мин. Перед экспериментом образец прогревали в потоке He до 200°C для предварительной десорбции воды, после чего температуру снижали до 20°C и проводили ТПВ потоками (1 : 1) газа-носителя He, со смесью (10 об. % CO/Ar). Общая скорость потока составляла 80 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и морфология исходных материалов. Исходный порошок CeO_2 состоял из частиц произвольной формы и размера. Согласно данным ПЭМ (рис. 1) некоторые из них были довольно крупными (1–2 мкм) монокристаллами, но основная часть представляла собой поликристаллические частицы, состоящие из мелких кристаллитов диаметром 20–50 нм, как свидетельствует темнопольное (ТП) ПЭМ-изображение. В ЭДС-спектре обнаружены пики, соответствующие церию и кислороду. Пики углерода и меди присутствуют в спектре ввиду нанесения порошка на медные сетки с аморфной углеродной подложкой. Таким образом, в исходном порошке, подвергнутом исследованию, примесей обнаружено не было.

Согласно рентгеновскому анализу CeO_2 имеет ГЦК-структуру типа флюорита ($Fm\bar{3}m$) с постоянной решетки $a = 0.5411$ нм (JCPDS 89-8436), средний размер кристаллитов был оценен как 11 нм.

На рис. 2 показаны РЭМ-изображения порошков церия и меди в исходном состоянии. Порошок дендритной меди (Cu(M)) состоял из плоских агломератов металлических частиц. Длина агломератов составляла до 0.6 мкм и толщина — до 0.14 мкм. По рентгеновским данным средний размер кристаллитов составлял 80 нм. Соотношение интенсивностей линий $\text{Cu}(002)/\text{Cu}(111)$, равное 1.18 вместо стандартного значения 0.46, указывает на текстурирование частиц, что соответствует морфологии дендритов, наблюдаемых с помощью РЭМ (рис. 2б). Порошок металлической меди,

полученный левитационно-струйным методом, состоял из сферических частиц размером 100–200 нм, большинство из которых агломерированы в цепочки, что характерно для такого способа получения материала (рис. 2в, 3а). Средний размер кристаллитов составлял ~25 нм. Также были обнаружены следы CuO ($2\theta = 35.58^\circ$ и $\sim 38.7^\circ$ для $\text{CuO}(111)$ и $\text{CuO}(111)$ соответственно).

ПЭМ-анализ также подтвердил, что частицы Cu(N) объединены в цепочки. Помимо крупных частиц (100–200 нм) была обнаружена мелкая фракция размером менее 50 нм. На рис. 3б показаны ПЭМ-изображения типичной одиночной частицы. Посредством измерения межплоскостных расстояний было установлено, что такая частица состоит из монокристаллической сердцевины Cu и поликристаллической оболочки CuO . Граница ядро–оболочка обозначена белыми стрелками. Оксидные оболочки, состоящие из нанокристаллов размером менее 10 нм, скрепляют частицы.

Анализ ПРЭМ-изображений и карт распределения элементов по объему частиц подтвердил предположение о слое оксида меди, расположенном на поверхности металлической частицы (рис. 3в–3е).

Каталитические испытания. На рис. 4 представлена зависимость конверсии CO от температуры для композитов $\text{Cu(M)}-\text{CeO}_2$ и $\text{Cu(N)}-\text{CeO}_2$. Из рисунка видно, что при использовании наноразмерного металла (меди) активность композитного катализатора при низких температурах значительно выше. Так, конверсия CO в 50% достигается на нем при 110°C вместо 137°C , а максимальная конверсия составляет 91% вместо 85%. Этот образец

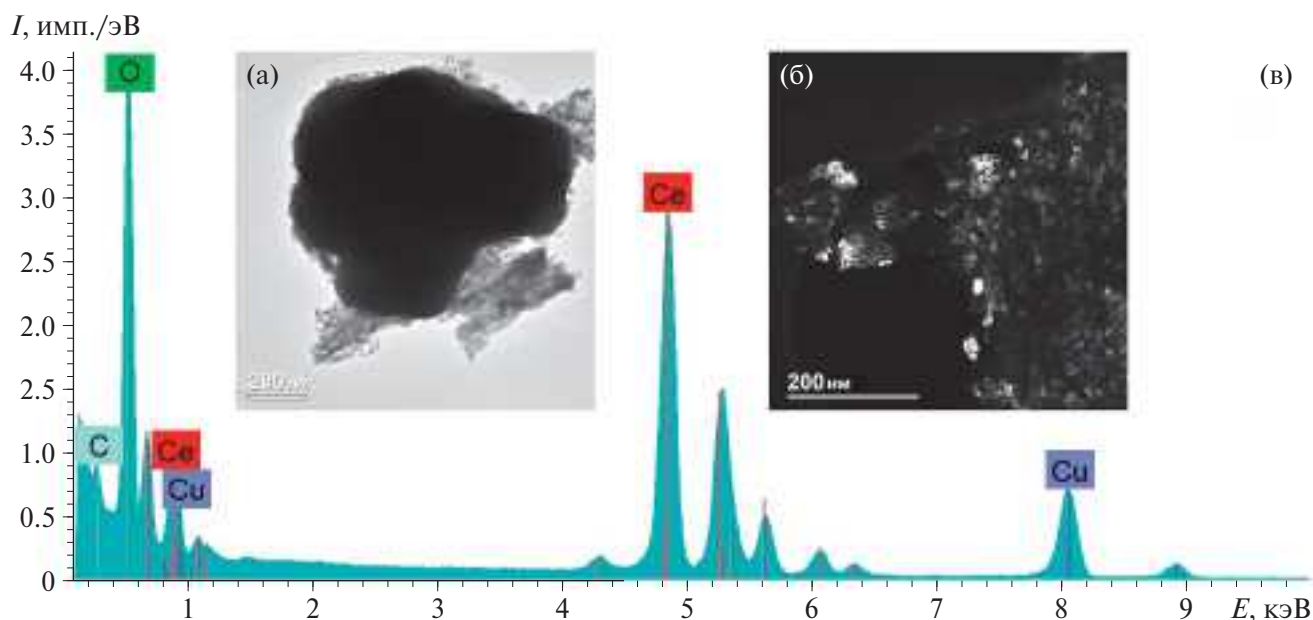


Рис. 1. Структура исходного порошка CeO_2 : светлопольное ПЭМ-изображение монокристаллической частицы (а), ТП ПЭМ-изображение поликристаллической частицы (б), энергодисперсионный спектр (в).

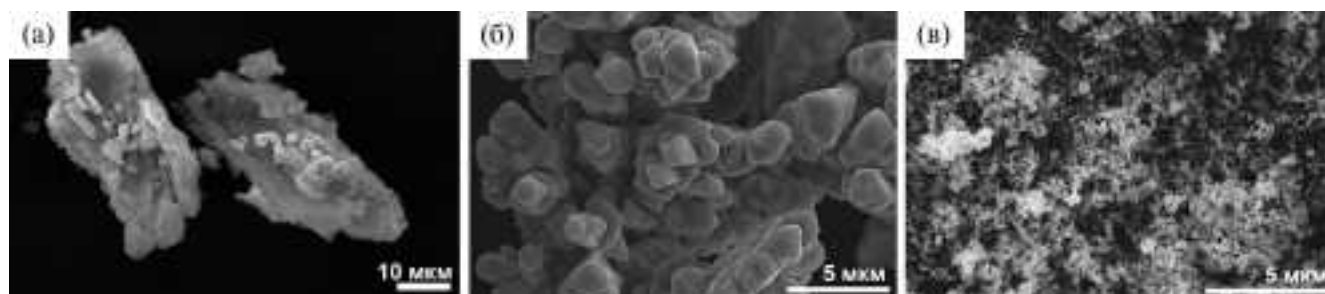


Рис. 2. РЭМ-изображения исходных порошков: CeO_2 (а), дендритной меди Cu(M) , полученный электрохимическим методом (б), меди Cu(N) , полученный левитационно-струйным методом (в).

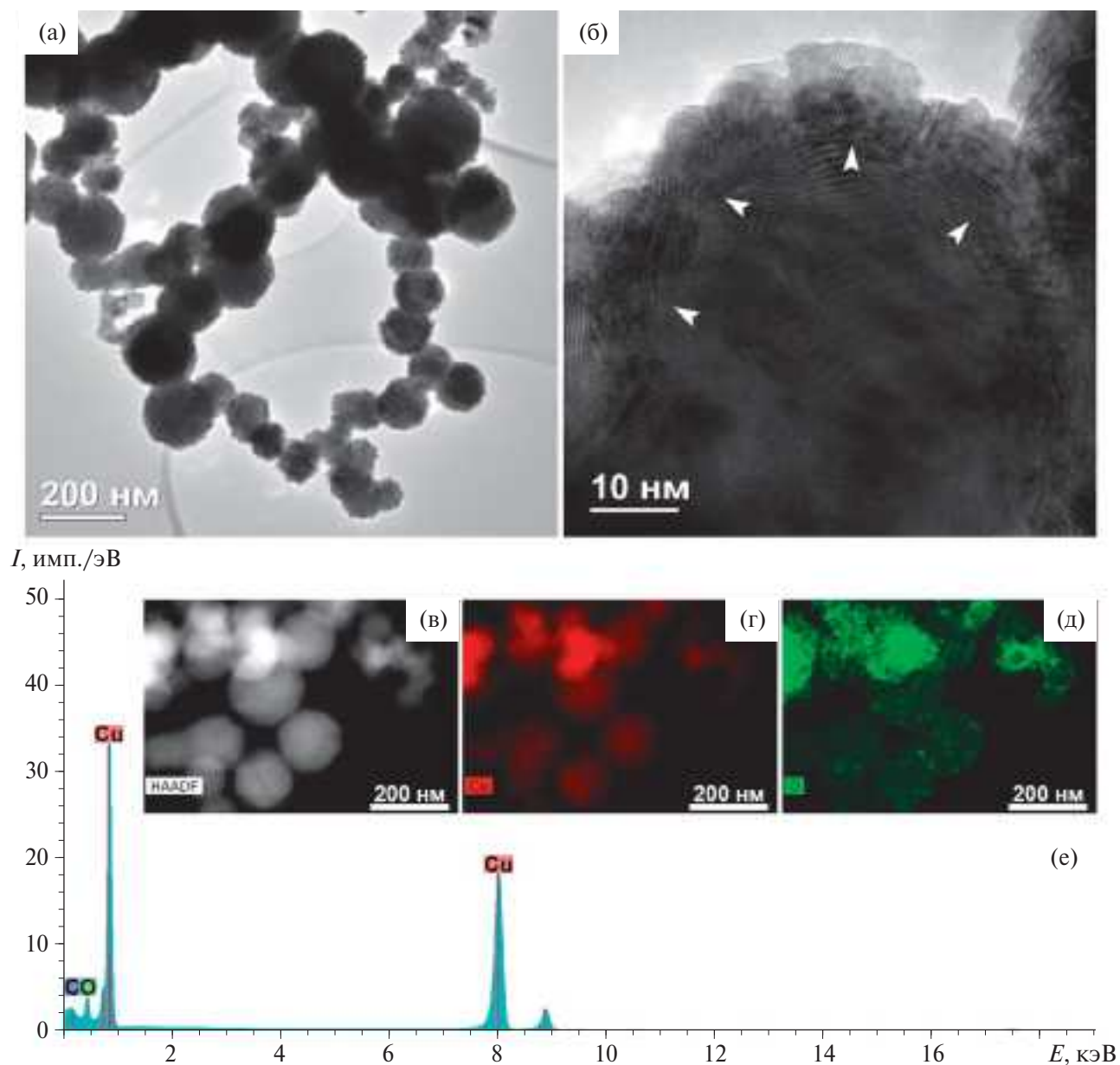


Рис. 3. Микротруктура частиц порошка Cu(N) : цепочки частиц (а), ВРЭМ-изображение ядра и оболочки отдельной частицы (б), ПРЭМ-изображение и карты распределения меди и кислорода для отдельных частиц (в–д), энергодисперсионный спектр (е).

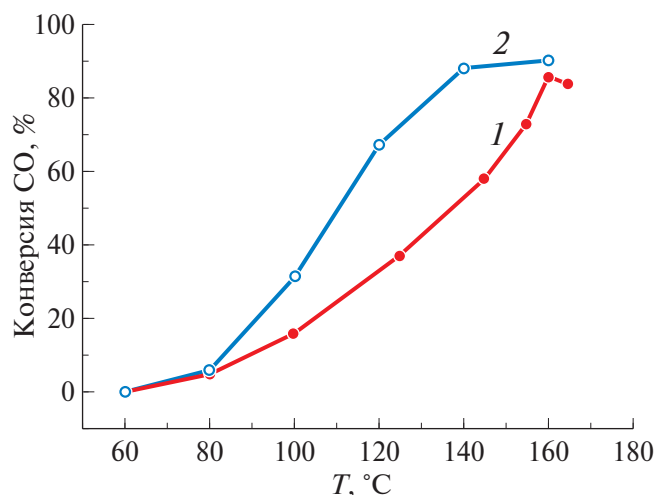


Рис. 4. Температурная зависимость конверсии СО: Cu(M)—CeO₂ (1), Cu(N)—CeO₂ (2).

не терял каталитические свойства при многократном воспроизведении процесса.

Особенностью реакции селективного окисления СО в избытке Н₂ является то, что само окисление СО преобладает при температуре ниже ~140°C. При более высоких температурах окисление Н₂ начинает конкурировать с окислением СО. Для обоих катализаторов окисление СО начиналось при $T \geq 80^\circ\text{C}$ и достигало максимальной конверсии СО при $T \sim 160^\circ\text{C}$.

Ранее было показано, что каталитическая активность медь-цериевых оксидных катализаторов зависит в основном от двух параметров: количества центров активации молекул СО, расположенных на межфазной границе Cu(CuO)/CeO₂ [11, 12], и концентрации “активного” кислорода, имеющего высокие реакционные свойства и локализованного возле кислородных вакансий и дефектов поверхности, образование которых связывают с допированием поверхности CeO₂ ионами меди. Это, как предполагается, кислород в пероксо- (O₂²⁻) или супероксо- (O₂⁻) состоянии, и/или кислород в разнообразных низкокоординированных формах [5, 13].

Подробное исследование структуры поверхности композитных катализаторов, проведенное методами электронной микроскопии, позволило установить ее влияние на каталитические свойства. Наличие “активного” кислорода, участвующего в низкотемпературном окислении СО, было зафиксировано методом СО-ТПВ, являющимся “экспресс-тестом” на каталитическую активность.

Распределение Си на поверхности CeO₂. РФА композитов показал наличие только двух фаз: CeO₂ и металлическая Си. Обнаружено, что интенсивность пиков Си (111) и Си (200) ($2\theta = 43.2^\circ$ и 50.4° соответственно) значительно ниже для

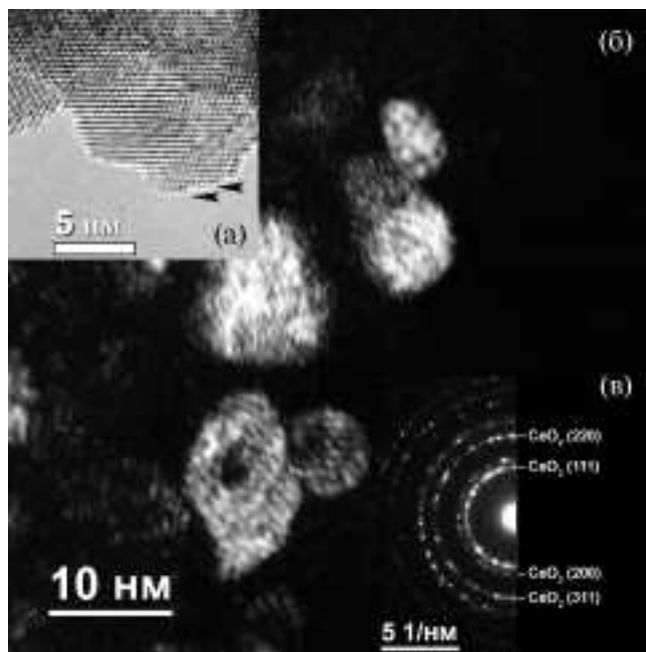


Рис. 5. Структура частиц порошка CeO₂ после измельчения в шаровой мельнице: ТП-изображение общего вида (а), ВРЭМ-изображение отдельных частиц (стрелки указывают на моноатомные ступени) (б), микроэлектронная дифракционная картина (в).

Cu(N)—CeO₂, несмотря на одинаковое содержание меди как в исходных, так и в измельченных порошках: 8 и 7.89 мас. % соответственно, согласно анализу ААС. По данным количественного фазового анализа содержание меди оценено как 7.3 и 1.6 мас. % для Cu(M)—CeO₂ и Cu(N)—CeO₂ соответственно. Вероятно, часть Си не могла быть обнаружена рентгеновским способом, поскольку присутствует в композите в рентгено-аморфном состоянии. Оценка показала, что эта доля составляет 10–12% для Cu(M)—CeO₂ и ~80% для Cu(N)—CeO₂. Что касается измельченного Cu(M)—CeO₂, соотношение Си (200)/Си (111) принимает стандартное значение 0.47, что указывает на измельчение крупных текстурованных частиц Си во время механической активации. Полученные в ходе измельчения частицы текстурой не обладали, а средний размер кристаллитов уменьшился с ~80 до ~40 нм. Структурные параметры, полученные методом рентгеновского анализа, и удельная площадь поверхности исходного и механически активированного порошков представлены в табл. 1.

Влияние механической обработки на морфологию исходного CeO₂ и особенности морфологии композитов Си—CeO₂ были детально изучены с помощью ПЭМ и ПРЭМ с использованием электронной дифракции и карт распределения химических элементов.

Таблица 1. Структурные параметры исходных и механически активированных (МА) порошков¹

Образец	Обработка	CeO ₂			Cu	
		Параметр решетки <i>a</i> , нм	Размер кристаллитов, нм	Концентрация микроискажений, %	Размер кристаллитов, нм	Содержание меди по данным РФС, мас. %
CeO ₂	Исходный	0.5411	10–12	0.65		
	30 мин МА	0.5414	~13	0.42		
Cu(M)	Исходный				~80	100
Cu(N)	Исходный				~25	100
8 мас. % Cu(M)–CeO ₂	30 мин МА	0.5414	9–12	0.41–0.65	~40	7.3
8 мас. % Cu(N)–CeO ₂	30 мин МА	0.5410	10–13	0.54–0.72	~20	1.6

¹Рассчитано на основе [10] и по уравнению Шеррера с учетом линейного уширения пиков Cu {111}.

Порошки оксида церия после измельчения в течение 30 мин. На рис. 5 показано ТП ПЭМ-изображение частиц порошка CeO₂, полученного путем измельчения в шаровой мельнице в течение 30 мин. В отличие от исходного порошка частицы не образуют крупных конгломератов, они имеют произвольную форму и большую площадь контакта, их размер колеблется от 2 до 22 нм. Как показано на ВРЭМ-изображениях, характерной особенностью их тонкой структуры является наличие ступеней одноатомной высоты (рис. 5б, обозначены стрелками), что, по-видимому, является следствием разрушения при измельчении в шаровой мельнице. Расчет дифракционных картин (рис. 5в) выявил межплоскостные расстояния, которые хорошо соответствуют одиночной фазе оксида церия с ГЦК-решеткой, что согласуется с рентгеновскими данными.

ЭД-спектры также содержали пики, соответствующие только церию и кислороду. Таким образом, в исследуемом порошке после измельчения не было обнаружено никаких примесей. Карты распределения химических элементов — кислорода и церия — показали, что элементы распределены равномерно.

Структура композитов Cu–CeO₂. Частицы нанокompозитов Cu(N)–CeO₂ размером до 20 нм образуют конгломераты размером около десятых долей микрона. Как правило, частицы имеют произвольную форму, в некоторых случаях остроугольную, что является следствием измельчения в шаровой мельнице, рис. 6. Размеры, морфология

частиц, наличие одноатомных ступеней и плоских поверхностей говорят о сходстве со структурой частиц исходного порошка оксида церия. Фазовый состав, расшифрованный по микроэлектронogramмам, частично отличается от исходного порошка: в дополнение к фазе CeO₂ присутствовали очень слабые дифракционные кольца, соответствующие (311) и (400) Cu.

Чтобы исключить влияние материала медной сетки на результаты ЭДС-анализа, дополнительные образцы композита наносили на никелевые сетки. Для визуализации частиц и кластеров меди полученные ВРЭМ-изображения сравнивали с соответствующими картами распределения меди и церия (рис. 6б). Выявлено, что распределение

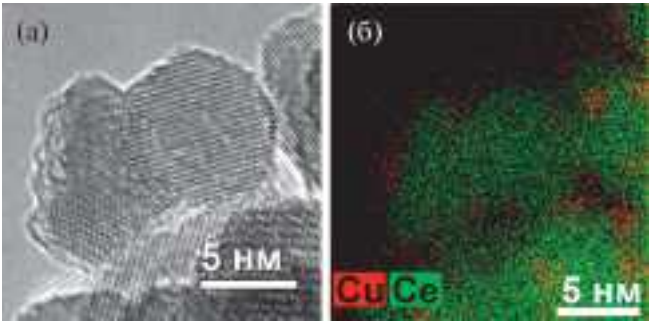


Рис. 6. Структура композита Cu(N)–CeO₂ после облучения электронным пучком в течение 10 мин: ВРЭМ-изображение (а), ЭДС-картирование (красный цвет — медь, зеленый — церий) (б).

меди и церия изменяется при облучении электронным пучком. В исходном состоянии и во время облучения электронным пучком на протяжении одной минуты распределение меди на поверхности оксида церия достаточно равномерное. После 10–15 мин облучения на медно-цериевых картах становятся отчетливо видны области Cu/CuO размером 4–6 нм с преобладающими плоскостями (111) и (111). Такая реорганизация структуры меди при облучении происходит из-за недостаточной стабильности отдельных атомов на поверхности церия: нагреваясь электронным пучком, атомы меди набирают достаточно энергии, чтобы мигрировать и образовывать более стабильные структуры (кластеры или наночастицы). Отметим, что в композициях Cu(N)–CeO₂ избыток меди обычно образуется по краям и в межкристаллитных пространствах CeO₂. На фурье-дифрактограммах присутствовали рефлексы с межплоскостными расстояниями $d_{hkl} = 2.32, 2.31 \text{ \AA}$, что соответствует плоскостям (111) и (200) CuO.

Аналогичный эксперимент с нагревом образца электронным пучком в колонне электронного микроскопа был проведен с композициями, полученными из порошков электролитической дендритной меди Cu(M)–CeO₂. В этом случае наблюдалось иное поведение материала: вокруг частиц оксида церия после нагрева в течение 10–15 мин появилась довольно однородная медная окантовка (рис. 7). Анализ фурье-дифрактограмм в тех местах, где образовался избыток меди, также выявил рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям CuO $d_{hkl} = 2.31–2.32 \text{ \AA}$, как упоминалось выше.

Таким образом, в ходе экспериментов с нагревом электронным пучком в колонне электронного микроскопа выявлено, что использование электролитической меди в составе катализатора приводит преимущественно к образованию тонкого слоя, состоящего из атомов Cu (Cu_xO), на поверхности нанокристаллов оксида церия. С другой стороны,

атомы Cu (Cu_xO) в основном образуют кластеры и наночастицы размером 1–3 нм, когда медь получают левитационно-струйным методом. Это указывает на менее стабильное (менее связанное) состояние атомов меди, расположенных на поверхности CeO₂.

Несомненно, высокая конверсия CO, наблюдаемая для Cu(N)–CeO₂ при низких температурах, в первую очередь обусловлена структурой поверхности наноконкомпозита: кластеры оксида Cu размером 4–6 нм формируются на поверхности CeO₂, благодаря чему длина межфазной границы Cu_xO/CeO₂ значительно превышает длину межфазной границы, наблюдаемой для Cu(M)–CeO₂, где оксид Cu локализован на поверхности CeO₂ в виде тонкого слоя. Еще одной причиной высокой конверсии CO при низких температурах может быть проявление кристаллических плоскостей CuO(111) в кластерах оксида меди на поверхности Cu(N)–CeO₂ в отличие от плоскостей CuO(110) и (002), обнаруженных для тонких слоев оксида Cu в катализаторах Cu(M)–CeO₂. Как было показано в [14], Cu²⁺, особенно CuO(111), обладает особой каталитической активностью при окислении CO в отличие от Cu⁺ из-за значительно более низкой энергии активации реакции (0.58 и 1.36 эВ соответственно).

Окисление CO поверхностным и решеточным кислородом Cu(M)–CeO₂ и Cu(N)–CeO₂. На рис. 8 (кривая 1) представлен профиль СО-ТПВ для Cu(N)–CeO₂, показывающий изменение интенсивности сигнала $m/e = 44$, CO₂, от температуры. На этом же рисунке показано изменение массы образца в процессе СО-ТПВ (кривая 2, ТГ). Аналогичные зависимости получены для Cu(M)–CeO₂. Двухпиковая форма кривой СО-ТПВ указывает на существование двух основных типов кислорода в образцах. Соотношение этих форм кислорода оценивали по соотношению площадей пиков под кривой МС в приближении гауссиан. Взаимодействие СО с катализаторами Cu–CeO₂ можно описать как трехстадийный процесс. На первой стадии происходит адсорбция СО, величина которой была рассчитана из данных термогравиметрии (ТГ) и составила 2.5×10^{17} и 8.1×10^{17} моль·м^{–2} для Cu(M)–CeO₂ и Cu(N)–CeO₂ соответственно. На второй стадии происходит низкотемпературное окисление СО (T_{max} составляет ~120 и 130°C для Cu(M)–CeO₂ и Cu(N)–CeO₂ соответственно), что непосредственно соответствует температурному диапазону окисления СО в условиях СО-PROX. Как следует из рис. 4, окисление СО началось при ~80°C и было полностью подавлено конкурентным окислением Н₂ при 140–160°C, что соответствует [15]. Приблизительно 24 и 29% от общего количества СО было окислено до СО₂ на этой стадии для катализаторов Cu(M)–CeO₂ и Cu(N)–CeO₂ соответственно. Оценочные расчеты, проведенные для обоих композитов на основе данных МС,

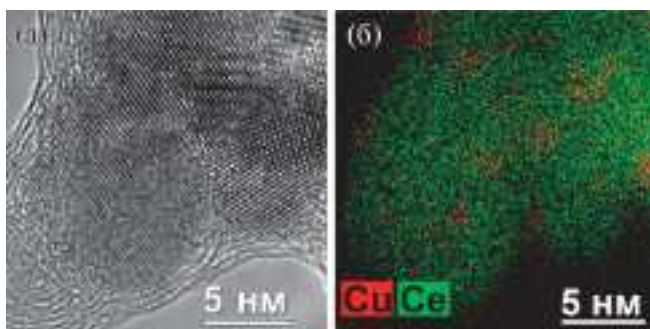


Рис. 7. Структура композита Cu(M)–CeO₂ при облучении электронным пучком в течение 10 мин: ВРЭМ-изображение (а), ЭДС-картирование (красный цвет – медь, зеленый – церий) (б).

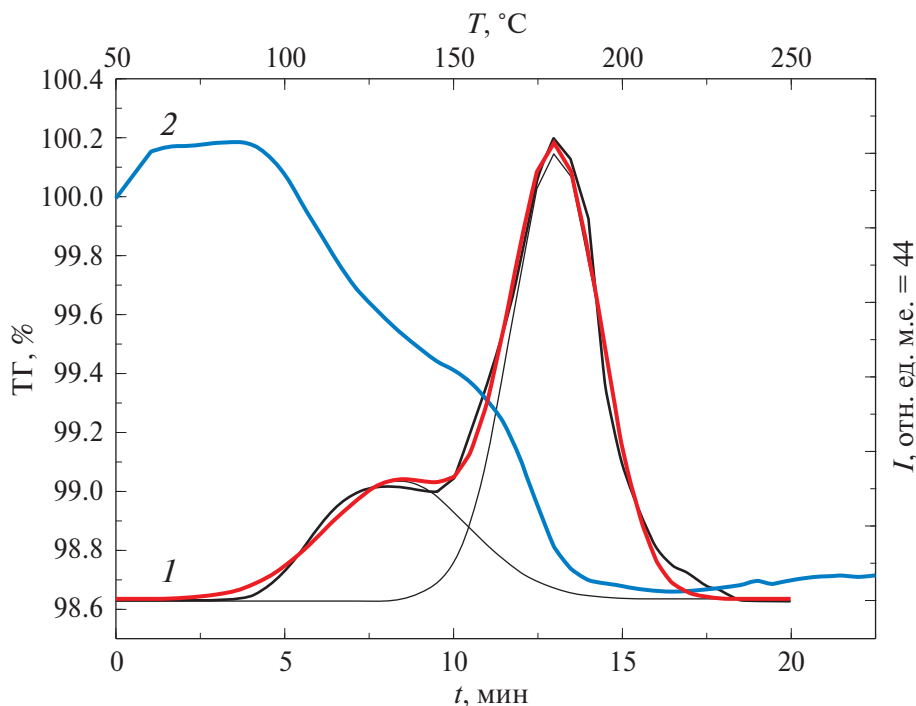


Рис. 8. Кривые СО-ТПВ для катализаторов Cu(N)—CeO₂: 1 — зависимость интенсивности сигнала масс-спектрометра ($m/e = 44$, CO₂) от температуры (интенсивность МС-сигнала была нормализована к массе образца), 2 — изменение массы образца в зависимости от температуры.

показали, что во взаимодействии с СО участвует кислород поверхности. “Активный” кислород занимал ~25% поверхностного слоя Cu(M)—CeO₂ и ~11% поверхностного слоя Cu(N)—CeO₂. В наших терминах — это слой толщиной в одну кристаллографическую ячейку CeO₂. Согласно данным микроскопии такая поверхность включает в себя оксидные структуры, содержащие Cu_xO, которые и были восстановлены до Cu⁰ при низкотемпературном взаимодействии с СО. Дополнительно произошло частичное восстановление CeO₂ до CeO_{2-x} ($x \approx 0.1$). Форма низкотемпературных пиков указывает на широкое распределение энергии связи кислорода поверхности, реагирующего с СО. Важно, что по окончании этой стадии никаких изменений фазового состава катализатора и его структурных параметров не наблюдалось.

Третья, высокотемпературная стадия ($T_{\max} = 179^\circ\text{C}$ для обоих катализаторов) включала в себя взаимодействие СО с компонентами оксида меди, диспергированными в матрице CeO₂. Такие фрагменты формируются в процессе механической активации смеси Cu—CeO₂ за счет взаимодействия металла как с кислородом CeO₂, так и с кислородом газовой фазы. Это предположение подтверждается исследованием [16]. Эксперименты по ТПВ СО с композитными катализаторами Cu(N)—CeO₂ и Cu(M)—CeO₂ показали, что величина адсорбции СО на первом образце в ~3 раза выше,

чем на втором, а доля “активного” кислорода поверхности, напротив, ниже более чем в 2 раза, чем найденная для второго образца. Сравнение этих результатов с каталитическими испытаниями показало, что степень заполнения поверхности реагентом (величина адсорбции СО) играет более важную роль в низкотемпературной конверсии СО, чем количество “активного” кислорода, образовавшегося в процессе приготовления катализатора.

Существует несколько важных параметров, обеспечивающих стабильную и эффективную работу катализаторов Cu(CuO)—CeO₂ в СО-PROX. К ним относятся высокая дисперсия легирующей добавки Cu или оксида меди на поверхности церия, химическая природа границы раздела металл—оксид/оксид церия, окислительно-восстановительные свойства катализаторов, а также присутствие достаточной доли активного поверхностного кислорода [17–19]. В данной работе обнаружили, что исходная морфология легирующей добавки (металлической меди) сильно влияет на физико-химические, окислительно-восстановительные и каталитические свойства системы Cu—CeO₂, полученной механохимическим синтезом. В случае “крупного” порошка меди (Cu(M)—CeO₂) на поверхности церия образовался оксид меди, содержащий агломераты размером в десятки нанометров. Напротив, в случае “мелкодисперсного” металлического порошка Cu (Cu(N)—CeO₂) на поверхности

церия образовался оксид Cu, содержащий кластеры размером 4–6 нм. Известно, что реакционная способность катализатора в CO-PROX зависит от протяженности границы между CeO_2 и медьсодержащей фазой. Именно на этой границе формируются центры активации молекулы CO, которая адсорбируется из газовой фазы, образуя промежуточные поверхностные соединения типа карбонилы $\text{Cu}^+ - \text{CO}$ и/или $\text{Cu}^{2+} - \text{CO}$. Последние окисляются до CO_2 подвижным кислородом поверхности [20]. Поэтому присутствие на поверхности CeO_2 меди в виде Cu_xO и высокая концентрация “активного” подвижного кислорода должны обеспечивать высокую каталитическую активность в CO-PROX для $\text{Cu}(\text{M}) - \text{CeO}_2$. Тем не менее низкотемпературная конверсия CO на нем была примерно в 2 раза ниже, чем на $\text{Cu}(\text{N}) - \text{CeO}_2$. Вероятно, именно структура поверхности последнего катализатора, содержащая нанокластеры Cu_xO , распределенные по оксиду церия, является причиной этого различия.

Достаточно высокая конверсия CO при низкой температуре на катализаторе $\text{Cu}(\text{N}) - \text{CeO}_2$ была достигнута благодаря высокой концентрации кластеров оксида меди размером в несколько нанометров, обеспечивающих большую протяженность межфазной границы с CeO_2 , на которой и расположены активные центры реакции, т.е. центры активации CO. На это указывает также высокая адсорбционная способность $\text{Cu}(\text{N}) - \text{CeO}_2$ по отношению к CO, обнаруженная в экспериментах CO-ТПВ.

Что касается катализатора $\text{Cu}(\text{M}) - \text{CeO}_2$, то за значительно более низкую конверсию CO в диапазоне температур 80–140°C ответственна меньшая концентрация активных центров. Причиной этому были значительно более крупные агломераты оксида меди, расположенные на поверхности церия. В этом случае протяженность межфазной границы $\text{Cu}_x\text{O}/\text{CeO}_2$ значительно меньше.

Полученные экспериментальные данные убедительно свидетельствуют о том, что структура поверхности играла ключевую роль в преимущественном окислении CO. В свою очередь, структура поверхности решающим образом зависела от дисперсности исходного порошка Cu, нанесенного в качестве легирующей добавки на оксид церия. Использование мелкодисперсного порошка меди с размером частиц 50–100 нм обеспечивало стабильную и достаточно высокую каталитическую активность при 120–160°C благодаря структуре поверхности: кластеры Cu_xO размером 4–6 нм с плоскостями $\text{CuO}(111)$, локализованные на ступенях фасетированных нанокристаллов $\text{CeO}_2(111)$ и плоскостях $\text{CeO}_2(100)$. Катализатор, полученный из порошка меди с частицами размером в несколько десятков микрон, поверхность которого состояла из значительно более крупных агломератов Cu_xO , расположенных непосредственно на поверхности ограненных нанокристаллов CeO_2 , примерно

в 2 раза хуже реагировал на конверсию CO. Эти выводы частично согласуются с публикацией [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние размера порошка Cu ($\text{Cu}(\text{M})$, т.е. дендритоподобных частиц Cu размером в несколько десятков микрометров, и $\text{Cu}(\text{N})$, т.е. сферических частиц Cu размером 50–200 нм, на физические, химические и каталитические свойства композитов $\text{Cu} - \text{CeO}_2$, содержащих 8 мас. % Cu и полученных непосредственно из порошков меди и церия с использованием механохимического синтеза. Для определения характеристик катализаторов были использованы методы рентгеноструктурного анализа, ВРЭМ, ПРЭМ, ЭДС-анализа, СО-ТПВ. Селективное окисление CO в потоке, обогащенном H_2 (CO-PROX), было тестовой реакцией. Установлено, что структура поверхности, формирующаяся при использовании высокодисперсного порошка меди, является ключевым фактором, ответственным за каталитическую активность.

Обнаружено, что степень модификации поверхности церия медью ($\text{Cu}/\text{Ce} \approx 0.47\%$ для обоих катализаторов) и удельная площадь поверхности (39 и 50.5 м²/г для $\text{Cu}(\text{M}) - \text{CeO}_2$ и $\text{Cu}(\text{N}) - \text{CeO}_2$ соответственно) незначительно зависят от дисперсности Cu. На поверхности церия были обнаружены как Cu^+ , так и Cu^{2+} , но Cu^+ был основным компонентом в $\text{Cu}(\text{M}) - \text{CeO}_2$ в отличие от Cu^{2+} в $\text{Cu}(\text{N}) - \text{CeO}_2$ (соотношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ равно 3.8 и 0.54 соответственно). Доля низкокоординированного активного кислорода также в 2.6 раза больше в случае $\text{Cu}(\text{M}) - \text{CeO}_2$. Несмотря на преобладающее содержание Cu^+ и активного кислорода, катализатор, синтезированный из “крупного” порошка Cu, поверхность которого состояла из агломератов Cu_xO , расположенных непосредственно на поверхности нанокристаллов CeO_2 с кристаллическими плоскостями $\text{CeO}_2(111)$ и $\text{CeO}_2(100)$, был примерно в 2 раза менее активен при 120–160°C, чем катализатор, синтезированный из мелкодисперсного порошка Cu, поверхность которого состояла из кластеров Cu_xO (Cu^{2+}) размером 4–6 нм, расположенных на ступенях нанокристаллов CeO_2 .

Установлено, что каталитические свойства композитов $\text{Cu} - \text{CeO}_2$, полученных механохимическим синтезом, зависят главным образом от “архитектуры” поверхности катализатора, а не от подвижности кислорода в решетке катализатора и, вероятно, от химического состояния ионов меди на поверхности. Прямое введение ионов Cu^+ в CeO_2 могло бы позволить прояснить истинную роль различных химических состояний Cu в совместной активации. Такой вид активной поверхности может быть сформирован, если в качестве легирующей добавки использовать нанопорошок Cu_2O .

Работа выполнена на оборудовании ЦКП по Государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт” в части пробоподготовки и исследований методами ПЭМ и энергодисперсионного анализа. Исследование каталитических свойств нанокompозитов выполнено в рамках Государственного задания ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова (№ 122040500058-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Soria J., Conesa J.C., Martinez-Arias A., Coronado J.M.* // *Solid State Ionics*. 1993. V. 65. P. 755. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90191-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90191-5)
2. *James T.E., Hemmingson S.L., Ito T., Campbell C.T.* // *J. Phys. Chem.* 2015. V. 119. P. 17209. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04621>
3. *Lu J., Wang J., Zou Q. et al.* // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 3. P. 2177. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04035>
4. *Konsolakis M., Lykaki M.* // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 4. P. 452. <https://doi.org/10.3390/catal11040452>
5. *Varvoutis G., Lykaki M., Marnellos G.E., Konsolakis M.* // *Catalysts*. 2023. V. 13. P. 275. <https://doi.org/10.3390/catal13020275>
6. *Фирсова А.А., Морозова О.С., Леонов А.В. и др.* // *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. № 6. С. 783. <https://doi.org/10.7868/S0453881114060069>
7. *Borchers Ch., Martin M.L., Vorobjeva G.A. et al.* // *J. Nanopart. Res.* 2016. V. 18. P. 344. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3640-6>
8. *Морозова О.С., Фирсова А.А., Тюленин Ю.П. и др.* // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 5. P. 741. <https://doi.org/10.31857/S0453881120050081>
9. *Zhigach A.N., Kuskov M.L., Leipunskii I.O. et al.* // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Energetic*. 2012. V. 3. P. 80.
10. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // *Met. Sci. Heat Treat.* 2000. V. 42. P. 309. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>
11. *Konsolakis M.* // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2016. V. 198. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.037>
12. *Van Deelen T.W., Mejía C.H., De Jong K.P.* // *Nature Catal.* 2019. V. 2. P. 955. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0364-x>
13. *Cipriano L.A., Di Liberto G., Pacchioni G.* // *ACS Catal.* 2022. V. 12. № 19. P. 11682. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03020>
14. *Gao Y., Zhang L., Van Hoof A.J.F., Hensen E.J.M.* // *Appl. Catal. A. General*. 2020. V. 602. P. 117712. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117712>
15. *Cruz A.R.M., Assaf E.M., Gomes J.M., Assaf J.M.* // *Catal. Today*. 2021. V. 381. № 1. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.007>
16. *Borchers Ch., Martin M.L., Vorobjeva G.A. et al.* // *AIP Adv.* 2019. V. 9. P. 065115. <https://doi.org/10.1063/1.5109067>
17. *Paier J., Penschke C., Sauer J.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 3949. <https://doi.org/10.1021/cr3004949>
18. *Chen A., Yu X., Zhou Y. et al.* // *Nature Catalysis*. 2019. V. 2. P. 334. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0226-6>
19. *Puigdollers A.R., Schlexer P., Tosoni S., Pacchioni G.* // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 6493. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01913>
20. *Kappis K., Papavasiliou J.* // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. № 19. P. 4765. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901108>
21. *Martínez-Munuera J.C., Javier G.M., Yeste M.P. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 575. P. 151717. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151717>

INFLUENCE OF COPPER POWDER STRUCTURE ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF CERIUM OXIDE

© 2024 O.M. Zhigalina^{a,*}, O.S. Morozova^b, D.N. Khmelenin^a,
E.N. Cherkovskiy^a, A.A. Firsova^b, V.G. Basu^a, G.A. Vorobieva^b

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

^b*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, 4, Kosygin st., 119991 Moscow, Russia*

**e-mail: zhigal@crys.ras.ru*

The influence of the structure of copper powder particles on the catalytic activity of the CeO₂/Cu catalyst was studied using the methods of X-Ray diffraction, electron microscopy, electron diffraction, energy dispersive X-Ray analysis, as well as programmed temperature reduction of CO (CO-TPR). Nanocomposites were obtained by mechanochemical synthesis using copper particles differing in size and morphology: micron-sized dendrites and nanoparticles. It was shown that the activity of the catalyst obtained from nanosized copper is two times higher, which is due to the presence of Cu_xO clusters located on the atomic steps of cerium oxide nanocrystals. This arrangement of clusters apparently ensures that the activating centers are not blocked. Thus, the surface structure of cerium oxide particles formed when using nanosized copper powder is a key factor responsible for the catalytic activity.