

На правах рукописи

Кремнева Анна Михайловна

**Взаимосвязь строения и активности нанокompозитных
катализаторов на основе оксидов железа, меди и
алюминия в реакции окисления СО**

02.00.04 «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Каичев Василий Васильевич

Официальные оппоненты: **Водянкина Ольга Владимировна**,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский
Томский государственный университет,
заведующая кафедрой физической и коллоидной
химии

Филатов Евгений Юрьевич,
кандидат химических наук, ФГБУН Институт
неорганической химии им. А.В. Николаева СО
РАН, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования Южный Федеральный Университет

Защита состоится «03» марта 2021 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Окисление СО является одной из самых изучаемых реакций в области гетерогенного катализа. Каталитическое окисление СО имеет большое практическое значение, поскольку монооксид углерода входит в технологические процессы большинства химических производств, являясь при этом очень токсичным веществом. Поскольку наиболее эффективным методом нейтрализации СО является его каталитическое окисление, в последние годы наблюдается устойчивая тенденция развития и внедрения каталитических технологий сжигания топлива, как для производства тепловой энергии, так и для утилизации различных промышленных отходов. Наиболее перспективной технологией производства тепла считается сжигание топлива в кипящем слое катализатора. Для процессов окисления в кипящем слое катализатора традиционно применяют алюмо-медно-хромовые оксидные катализаторы. Однако их использование приводит к выбросам токсичных хромосодержащих соединений. Нанокompозитные катализаторы с активным компонентом на основе оксидов железа и меди рассматриваются, как наиболее перспективная замена алюмо-медно-хромовых оксидных катализаторов, поскольку они не содержат в своем составе дорогих и токсичных компонентов, что делает их привлекательными с точки зрения производства и экологии. Более того, медно-железо-алюминиевые катализаторы, приготовленные сплавлением солей соответствующих нитратов, демонстрируют высокую активность в окислении СО. Термическое разложение солей нитратов обеспечивает синтез катализаторов с высоким содержанием Fe_2O_3 (50-90%) с высокой удельной поверхностью. Благодаря наличию в своем составе Al_2O_3 такие нанокompозитные катализаторы обладают высокой механической прочностью и стойкостью к истиранию, что позволяет увеличивать срок службы и использовать их в установках с кипящим слоем катализатора. Изменение соотношения компонент катализатора может приводить к

изменениям локальной структуры атомов активного компонента, что в свою очередь может влиять на активность катализатора. Понимание сути этих явлений позволит синтезировать более эффективные катализаторы окисления СО.

Целью данной работы является исследование изменения структуры и химического состава композитов на основе CuO , Fe_2O_3 и Al_2O_3 в условиях реакции окисления СО, определение природы их каталитического действия и механизма окисления СО.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1) Определение строения и химического состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ композитных катализаторов.

2) Исследование локальной структуры и химического состава $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ композитных катализаторов в потоке СО и смесей СО и O_2 в широком диапазоне температур (30-600 °С) методами РФЭС, XANES и EXAFS в режиме *in situ*.

3) Проведение сравнительного анализа химического состава и структуры нанокompозитных $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, прокаленных при различных температурах, и определение влияния структурных особенностей катализаторов на их активность в реакции окисления СО.

4) Установление взаимосвязи между строением нанокompозитных оксидных систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их каталитической активностью в реакции окисления СО.

Научная новизна.

В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Впервые была получена информация о локальной структуре и химическом состоянии активных компонентов в $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ нанокompозитных катализаторах, полученных путем сплавления соответствующих нитратов, с применением современных физико-химических методов в режиме *in situ*, т. е. непосредственно во время протекания каталитической реакции окисления СО.

2. Установлена взаимосвязь между химическим составом и структурой нанокompозитных $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, прокаленных при различных температурах, и их активностью в реакции окисления CO.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что в ходе работы был установлен фазовый состав катализаторов на основе оксидов железа, меди и алюминия, не содержащих в своем составе токсичных элементов. Установлены основные взаимосвязи между химическим состоянием и каталитической активностью медь-железо-содержащих катализаторов. Полученные данные могут применяться для создания новых эффективных и экологически безопасных катализаторов окисления CO и сжигания твердых топлив в кипящем слое.

Методы исследования, применявшиеся в данной работе.

Свежеприготовленные катализаторы изучались различными методами, в том числе методами рентгеновской дифракции, температурно-программируемого восстановления, дифференцирующего растворения, ПЭМ, РФЭС, XANES, EXAFS, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и Мёсбауэровской спектроскопии. Кроме того, были проведены *in situ* исследования нанокompозитов методами РФЭС, XANES и EXAFS. Полученные данные сравнивались с результатами каталитических испытаний, что позволило определить природу каталитического действия нанокompозитов и механизм окисления CO.

Положения, выносимые на защиту:

1. Данные о структуре и химическом составе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ композитных катализаторов, результаты исследования структурных особенностей, влияющих на их каталитические свойства.
2. Результаты исследования взаимосвязи химического состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ композитных катализаторов, полученных при различных температурах обработки, и их каталитической активности.
3. Результаты исследования локальной структуры и химического состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ композитных катализаторов при

протекании реакции окисления CO, на основании которых предложен механизм окисления CO.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность результатов, описанных в данной работе, обеспечивается применением современного экспериментального оборудования и физико-химических методов исследования каталитических систем, согласованностью данных, полученных различными методами исследования. Результаты работы проходили экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях. Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на конференциях: Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы-2018» (Санкт-Петербург, 2018); конференция-семинар молодых ученых «Современные физические методы для междисциплинарных исследований» (Новосибирск, 2019); международная школа-конференция «RACIRI Summer school» (Светлогорск, 2019); международная конференция «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Сочи, 2019); Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2020) и Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2020).

Публикации. Основные результаты работы были опубликованы в 4 статьях рецензируемых научных журналов и представлены в виде устных и стендовых докладов на 6 всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад. Автор принимала участие в постановке задач, решаемых в рамках данной диссертации, сформулировала результаты, выводы и основные научные положения. Автором были проведены исследования локальной структуры и химического состояния катализаторов методами спектроскопии рентгеновского поглощения на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского комплекса синхротронно-

нейтронных исследований (г. Москва, Россия) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS в ИК СО РАН (г. Новосибирск, Россия) и на фотоэлектронном спектрометре для *in situ* исследований в Карловом университете (г. Прага, Чехия). Автором была проведена обработка и интерпретация спектров рентгеновского поглощения, а также обработка и анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров.

Объём и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 144 страницах, содержит 44 рисунка, 12 таблиц и 188 библиографических ссылок на литературные источники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, проводимых в рамках данной диссертационной работы, сформулирована цель, поставлены задачи, изложены научная новизна, практическая значимость представляемой работы, объекты и методы исследования, применявшиеся в данной работе, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы и дано описание структуры диссертации.

В **Главе 1** приведен обзор исследований реакции окисления СО, описаны преимущества и недостатки использования катализаторов на основе платиновых металлов в реакции окисления СО, преимущества использования катализаторов на основе оксидов меди, железа и других *3d*- металлов, а также смешанных оксидных катализаторов, в частности катализаторов на основе оксидов меди, железа и алюминия, полученных методом сплавления солей соответствующих нитратов. Рассмотрены различные механизмы окисления СО, способы увеличения активности катализаторов. Приводится обоснование использования методов определения структуры активных центров катализаторов непосредственно в реакции окисления. На основании

литературного обзора сформулированы основные задачи и подходы к их решению.

Глава 2 посвящена описанию физических принципов, на которых основаны используемые в данной работе методы исследования катализаторов, их преимущества и области применения, а также особенности проведения экспериментов в режиме *in situ*.

Глава 3 включает в себя описание методики синтеза нанокompозитных оксидных катализаторов, методик проведения физико-химических методов анализа состава и структуры катализаторов и каталитических экспериментов. Подробно описаны условия проведения *in situ* РФЭС и *in situ* XANES/EXAFS экспериментов, алгоритмы обработки полученных спектров.

В рамках диссертационной работы использовались смешанные оксидные катализаторы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые были приготовлены путем сплавления нитратов соответствующих металлов и последующим прокаливанием на воздухе при температуре 450 или 700 °С. Исследование нанокompозитов методом РФЭС в режиме *in situ* проводилось при общем давлении реакционной смеси 1 мбар в диапазоне температур от комнатной до 500 °С, исследование методами XANES и EXAFS в режиме *in situ* проводилось при атмосферном давлении в диапазоне температур от комнатной до 600 °С. Тестирование катализаторов в реакции окисления СО проводилось в проточной установке, а также в проточно-циркуляционной установке. Температура в слое катализатора для $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов была 220 °С, для $\text{Cu-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов — 250 °С. Скорость окисления СО измерялась в проточно-циркуляционной установке при различных начальных концентрациях потока реакционной смеси (2-0.5% СО и 4-1% O_2) в диапазоне температур 170-210 °С.

В **Главе 4** представлены результаты исследования каталитических и физико-химических свойств железоалюминиевых и медьжелезоалюминиевых оксидных катализаторов в зависимости от их состава и температуры прокаливания. При каталитическом тестировании $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов,

прокаленных при температуре 700 °С, было обнаружено, что температура достижения 50% конверсии СО (температура зажигания) немонотонно зависит от содержания в катализаторах оксида железа. Минимальная температура зажигания наблюдалась для состава с 82 мас.% Fe₂O₃ и 18 мас.% Al₂O₃ (катализатор обозначен как Fe₈₂Al₁₈). Увеличение содержания Al₂O₃ в катализаторах до 18 мас.% сопровождается увеличением удельной площади поверхности, что приводит к увеличению каталитической активности, но при уменьшении содержания Fe₂O₃ уменьшается количество поверхностно-активных частиц, что приводит к снижению каталитической активности катализатора.

Поскольку увеличение температуры прокаливания приводит к увеличению среднего размера частиц и уменьшению удельной площади поверхности, что неблагоприятно влияет на каталитические свойства катализаторов, в рамках данной работы была рассмотрена серия Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов, прокаленных при температуре 450 °С (FeAl-450С). Температура зажигания FeAl-450С катализаторов, варьируется в диапазоне от 296 до 316 °С, тогда как температура зажигания для Fe₂O₃-Al₂O₃ катализатора оптимального состава, прокаленного при 700 °С, составляет 445 °С (рисунок 1). То есть все катализаторы, прокаленные при 450 °С, более активны, чем катализаторы, прокаленные при 700 °С. Более того, активность FeAl-450С катализаторов также немонотонно зависит от содержания в них оксида железа, и наиболее активным является катализатор, содержащий 90 мас.% оксида железа.

Удельная скорость реакции окисления СО на FeAl-450С катализаторах, измеренная при 220 °С и нормированная на удельную площадь поверхности катализатора (W_{220}) варьируется в пределах 480-80 мл·мин⁻¹·м⁻², что на два порядка выше, чем W_{220} , измеренная для Fe₈₂Al₁₈ катализатора, прокаленного при 700 °С. Энергия активации окисления СО, рассчитанная по начальному участку кривых зажигания, находится в диапазоне 61-69 кДж/моль. Энергия

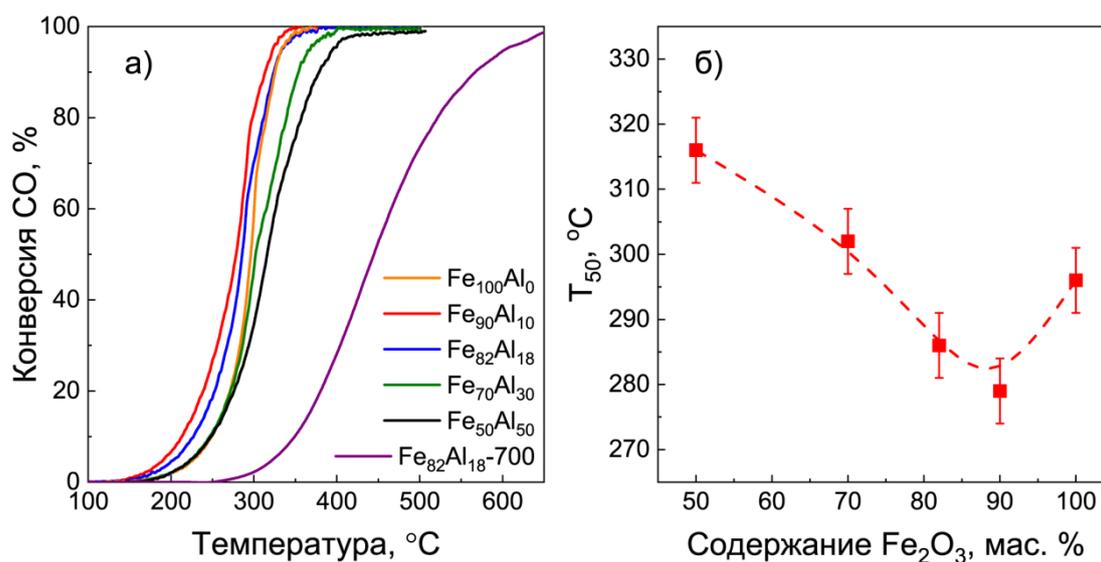


Рисунок 1. Конверсия СО в зависимости от температуры реакции (а), температура достижения 50% конверсии СО (T_{50}) FeAl-450С катализаторов от содержания в них Fe₂O₃ (б).

активации катализатора Fe₈₂Al₁₈, прокаленного при 700 °С, равняется 91 кДж/моль. Значительные различия скорости реакции окисления СО, а также различия в значениях энергии активации для катализаторов, прокаленных при 450 и 700 °С, указывают на то, что такие катализаторы содержат разные активные центры.

Исследование фазового состава методом РФА показало, что во всех Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторах присутствует оксид железа, α -Fe₂O₃ (гематит). На рентгенограммах Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов не было обнаружено пиков, относящихся к Al₂O₃, за исключением широкого пика вблизи 62-66° на рентгенограмме Fe₅₀Al₅₀-450С, из чего можно заключить, что оксид алюминия в образцах находится в аморфном состоянии. На рентгенограммах катализаторов, прокаленных при 700 °С, рефлексы гематита становятся более узкими. Средний размер кристаллитов гематита, оцененный как размер когерентно рассеивающих областей, для FeAl-700С катализаторов больше, чем в FeAl-450С, но это не может объяснить такого значительного каталитического эффекта. Увеличение содержания Al₂O₃ в катализаторах приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов гематита в составе

композита приблизительно в два раза, а также к уменьшению параметров решетки и объема элементарной ячейки. Это может быть следствием того, что катионы Al^{3+} встраиваются в структуру гематита с образованием твердого раствора $(Fe, Al)_2O_3$. Оценка содержания алюминия в решетке Fe_2O_3 на основании правила Вегарда показала, что в твердом растворе примерно 4 ат. % катионов железа заменены катионами алюминия.

Более детальный анализ фазового состава катализатора $Fe_{82}Al_{18}-700C$ методом дифференцирующего растворения показал, что в катализаторе присутствуют фазы $Fe_{0.11}Al_{0.89}$ (14.5 мас. %), $Al_{0.05}Fe_{0.95}$ (81.7 мас. %) и Fe_1 (3.8 мас. %). Фаза Fe_1 включает только катионы Fe, и соответствует Fe_2O_3 . Фаза $Al_{0.05}Fe_{0.95}$ коррелирует со структурой твердого раствора $(Fe, Al)_2O_3$, а фаза $Fe_{0.11}Al_{0.89}$ соответствует аморфному оксиду алюминия. Результаты, полученные методом рентгеновской дифракции и дифференцирующего растворения, подтверждаются данными ПЭМ и ЭДС анализа. В катализаторах действительно присутствуют агломераты размером примерно 500 нм, состоящие из частиц гематита размером 20-40 нм, и области, где частицы обогащены алюминием с включениями оксида железа.

Исследование $FeAl-700C$ катализаторов методом ИК спектроскопии показало наличие в образцах протогематита, которое обусловлено квазитетраэдрической координацией атомов железа, что может благотворно влиять на каталитическую активность в окислении CO. При добавлении оксида алюминия происходит аморфизация и внедрение катионов алюминия в структуру протогематита. Как фаза $\gamma-Fe_2O_3$ (маггемит), так и $\gamma-Al_2O_3$ имеют дефектную решетку шпинели, поэтому легко могут образовывать твердые растворы $\gamma-(Fe,Al)_2O_3$ на основе оксида алюминия. Поэтому в образце $Fe_{50}Al_{50}-700C$ вероятно появление фазы $\gamma-Fe_2O_3$, которой не наблюдалось по данным РФА, вероятно, из-за малого размера частиц маггемита.

По данным РФЭС железо во всех $Fe_2O_3-Al_2O_3$ катализаторах находится в состоянии Fe^{3+} . На основе данных РФЭС можно рассчитать долю поверхности занятой оксидом железа (W_{Fe}) по следующей формуле:

$$W_{Fe} = \frac{[Fe]/[Al]}{1 + [Fe]/[Al]} \quad (1)$$

где $[Fe]$ и $[Al]$ являются относительными атомными концентрациями Fe и Al, соответственно. Если принять во внимание долю поверхности занятой частицами активного оксида железа, тогда максимальная скорость окисления CO будет наблюдаться на катализаторах, содержащих 80-90 мас.% Fe_2O_3 (рисунок 2).

Методом ТПВ-CO было показано, что восстановление гематита происходит с образованием промежуточных фаз ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$). Низкая температура прокаливания катализаторов улучшает способность $Fe_2O_3-Al_2O_3$ нанокompозитов к восстановлению.

Для того чтобы определить причину сильного влияния температуры прокаливания нанокompозитов на каталитические свойства, были проведены дополнительные исследования методом Мёссбаэровской спектроскопии ^{57}Fe . Мёссбаэровские спектры $Fe_{82}Al_{18}$ катализаторов, прокаленных при 450

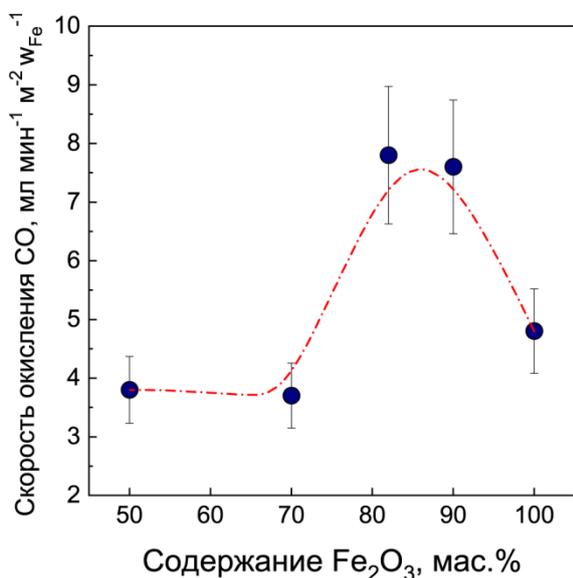


Рисунок 2. Кривые зависимости удельной скорости реакции окисления CO на FeAl-450C катализаторах, нормированной на $S_{уд.}$ и W_{Fe} , от содержания Fe_2O_3 .

и 700 °C, представляют собой суперпозицию двух секстетов и двух дублетов. Обычно гематит представляется одним секстетом. Второй секстет также отражает фазу гематита, но хуже кристаллизованную, и соответствует высокодефектным наночастицам гематита, о чем свидетельствует увеличенные ширины максимумов. Парамагнитные квадрупольные дублеты соответствуют Fe^{3+} в составе высокодисперсных частиц оксида железа $Fe_2O_3^*$ (< 15 нм), что соответствует твердому раствору Fe в

Al_2O_3 , либо в составе гидратированных оксидов железа ($\beta\text{-FeOOH}$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), доля которых уменьшается от 20 до 10% с повышением температуры прокаливания от 450 до 700 °С. Катализаторы, прокаленные при 450 °С, содержат большое количество гематита с высокой степенью дефектности либо гидратированных оксидов железа, что обеспечивает их повышенную каталитическую активность при окислении СО. Прокаливание катализатора $\text{Fe}_{82}\text{Al}_{18}$ при 700 °С приводит к отжигу дефектов и частичному разложению гидратированных оксидов железа, что ведет к снижению активности катализатора в окислении СО.

Следующая часть посвящена изучению катализаторов на основе оксидов $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокаленных при 700 °С. Известно, что добавление оксида меди в $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор приводит к существенному увеличению активности. Минимальная температура зажигания (190 °С) наблюдалась при окислении СО на катализаторе, содержащем 5 мас.% CuO с соотношением $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3 = 82:18$ ($\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$). В настоящей работе были проведены детальные кинетические исследования наиболее активных $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Fe}_{82}\text{Al}_{18}$) и $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$) нанокмпозитов в проточно-циркуляционном реакторе. В результате было обнаружено, что скорость окисления СО при 250 °С на катализаторе $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ ($91 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) значительно превышает скорость окисления СО на катализаторе $\text{Fe}_{82}\text{Al}_{18}$ ($0.35 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) и практически не зависит от концентрации кислорода в газовой фазе, т.е. порядок по кислороду при протекании реакции на обоих катализаторах близок к нулевому, при этом порядок по СО находится в диапазоне 1.10-1.11. Линейная зависимость логарифма скорости окисления СО при 50% конверсии от температуры в координатах Аррениуса для исследуемых катализаторов позволила оценить величину кажущейся энергии активации для катализаторов $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ (88 кДж/моль) и $\text{Fe}_{82}\text{Al}_{18}$ (102 кДж/моль). Такое значительное отличие энергии активации указывает на то, что введение меди приводит к изменению

природы активных центров, при этом удельная поверхность образцов с разным содержанием CuO варьирует незначительно.

На рентгенограммах CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов наблюдаются пики, соответствующие α-Fe₂O₃. В образцах с содержанием 8-10 мас.% оксида меди были обнаружены дополнительные рефлексы, соответствующие смешанному оксиду (Cu, Al, Fe)₃O₄ со структурой шпинели. Согласно анализу РФЭС в катализаторах CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ железо находится в состоянии Fe³⁺, медь находится в состоянии Cu²⁺. Поверхностное распределение катионов железа и алюминия не изменяется с увеличением содержания меди, в то время как атомное отношение [Cu]/[Al] увеличивается с увеличением содержания меди и достигает максимума для катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇, а при дальнейшем увеличении содержания меди атомное отношение [Cu]/[Al] уменьшается, что обусловлено образованием частиц со шпинельной структурой Cu_xAl_yFe_{3-x-y}O₄. Изменение атомного отношения [Cu]/[Al] в катализаторах коррелирует с изменением температуры зажигания.

Результаты ЭДС катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ показывают, что область с высоким содержанием железа содержит 79, 12 и 9 ат.% Fe, Cu и Al соответственно. В областях, обогащенных алюминием, агломераты содержат 5, 37 и 58 ат.% Fe, Cu и Al соответственно. Результаты дифференцирующего растворения катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ показывают, что медь находится в составе CuO (~34 мас.%) и тройных оксидов Cu-Fe-Al (~66 мас.%): Cu_{0.16}Fe_{0.04}Al_{0.80}, и Cu_{0.08}Fe_{0.15}Al_{0.77}. Добавление меди в катализатор приводит к её преимущественному взаимодействию с Al-содержащей фазой. В результате количество алюминия, способного реагировать с Fe-содержащей фазой, уменьшается. Помимо этого, добавление меди влияет на восстанавливаемость оксида железа (III). Максимумы пиков на кривой ТПВ-СО катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ наблюдается при более низкой температуре, чем температура восстановления Fe₈₂Al₁₈ и объемных CuO и Fe₂O₃. Наблюдается дополнительный пик при 180 °С, который соответствует восстановлению высокодисперсных частиц CuO на поверхности катализатора.

Для получения более детальной информации о структуре катализаторы были исследованы методами XANES и EXAFS. Спектры XANES спектры К-края Cu исследуемых $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с содержанием 3-10 мас.% CuO аналогичны спектру CuFe_2O_4 , медь в катализаторах находится в состоянии Cu^{2+} (рисунок 3а). В наноккомпозитах с содержанием 3-8 масс.% оксида меди присутствует некоторое количество катионов меди с локальным окружением близким к объемному CuO, медь в металлическом состоянии и Cu^{1+} отсутствуют. Для получения количественной информации XANES спектры катализаторов аппроксимировались линейной комбинацией спектров реперных соединений. В качестве примера на рисунке 3б приведен результат аппроксимации экспериментального XANES спектра катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_7\text{Al}_{17}$ линейной комбинацией спектров CuFe_2O_4 (75%) и CuO (25%), т. е. локальное окружение меди схоже с массивными оксидами меди CuFe_2O_4 и CuO. Результаты EXAFS моделирования указывают на то, что атомы меди в исследуемых катализаторах имеют октаэдрическое кислородное окружение. По мере уменьшения количества меди в катализаторах наблюдается тетрагональное растяжение октаэдра, происходит снижение симметрии

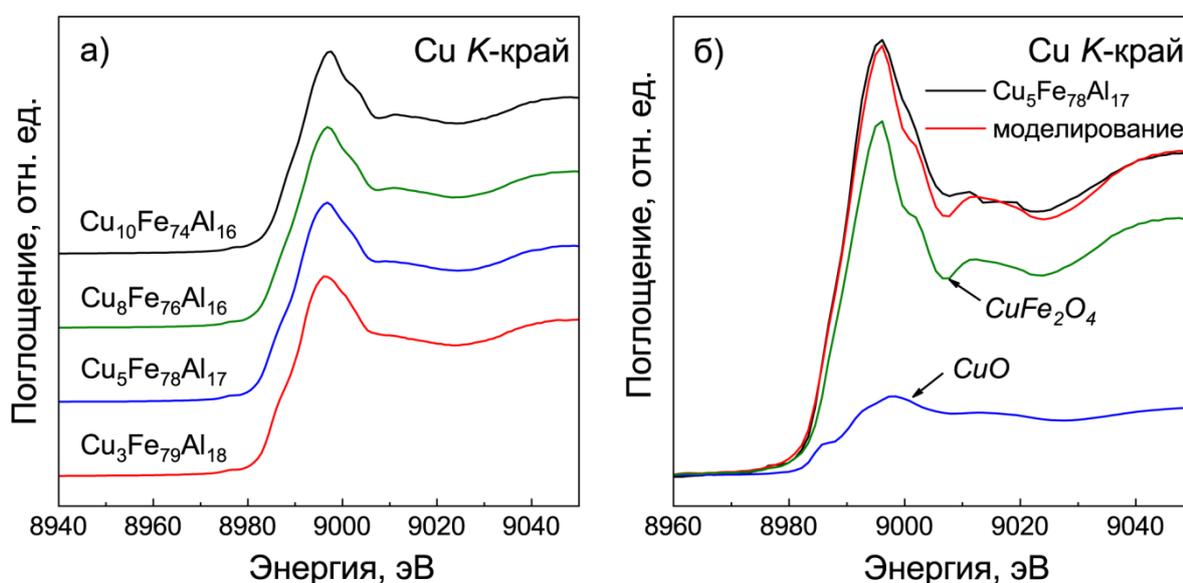


Рисунок 3. XANES спектры К-края меди $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов (а), аппроксимация спектра XANES К-края меди катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_7\text{Al}_{17}$ линейной комбинацией спектров оксидов меди (б).

кристаллического поля, а также монотонно уменьшается координационное число рассеивающих атомов Cu и Fe и межатомные расстояния Cu-Cu и Cu-Fe, что свидетельствует об уменьшении размеров кластеров оксида меди.

Следующая часть Главы 4 посвящена изучению поведения катализаторов $\text{Fe}_{82}\text{Al}_{18}$, и $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$, проявляющих наибольшую активность в реакции окисления CO, в условиях протекания реакции с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Анализ спектров поглощения *K*-края Fe, полученных при ступенчатом нагреве катализатора $\text{Fe}_{82}\text{Al}_{18}$ от комнатной температуры до 600°C в потоке чистого CO и смеси газов CO и O_2 с соотношением $\text{CO} : \text{O}_2 = 2 : 1$, показал, что восстановление катионов железа Fe^{3+} до Fe^{2+} в катализаторе при нагреве в потоке чистого CO начинается при 400°C ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$). При дальнейшем нагреве восстановление оксида железа (III) происходит сразу до металлического железа, минуя промежуточную фазу FeO, но даже при 600°C присутствует Fe_3O_4 . Был сделан вывод, что присутствие Al стабилизирует мелкие частицы Fe_3O_4 и предотвращает дальнейшее спекание оксида железа. Вероятней всего, механизм стабилизации связан с образованием твердого раствора $(\text{Fe,Al})_3\text{O}_4$. В потоке смеси $\text{CO} : \text{O}_2 = 2 : 1$ никакого восстановления катионов железа не происходит вплоть до 600°C .

Катализатор $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ исследовали методом РФЭС в режиме *in situ* во время нагревания ступенчатым способом в CO и в смесях газов CO/ O_2 ($\text{CO} : \text{O}_2 = 2 : 1, 1 : 1$ и $1 : 2$) (рисунок 4). Спектры $\text{Fe}2p$ и $\text{Cu}2p_{3/2}$ исходного катализатора (спектр 1) соответствуют состоянию Fe^{3+} и Cu^{2+} , соответственно. При нагревании катализатора в потоке чистого CO до 500°C в спектре $\text{Fe}2p$ (спектр 2) появляются компоненты, которые можно отнести к состоянию Fe^{2+} (~70 ат.%) и к железу в металлическом состоянии (~3 ат.%), при этом доля катионов Fe^{3+} уменьшается примерно до 27%. Нагрев катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ в потоке CO до 500°C приводит к восстановлению меди до металлического состояния. Поскольку энергии связи $\text{Cu}2p_{3/2}$

состояний Cu^{1+} и Cu^0 одинаковы, для идентификации состояния меди был использован модифицированный Оже-параметр.

Анализ РФЭС показал, что в потоке смеси CO/O_2 при 500°C железо остается в состоянии Fe^{3+} (спектры 3 и 4). В спектре $\text{Cu}2p_{3/2}$, полученном при температуре 500°C в смеси $\text{CO} : \text{O}_2 = 2 : 1$ (спектр 3), наблюдается два состояния меди: Cu^{2+} (35%) и Cu^{1+} (65%). Доля меди в состоянии Cu^{2+} увеличивается с увеличением парциального давления кислорода: для $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 1$ доля меди в состоянии Cu^{2+} составляет 45%, а для $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 2$ она составляет около 70% (спектр 4). Дальнейшее повышение парциального давления кислорода приводит к увеличению доли катионов Cu^{2+} до 100% в потоке чистого O_2 . Следует отметить, что даже в смеси с избытком кислорода с соотношением $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 2$ все еще наблюдается некоторая доля катионов (около 30%) в состоянии Cu^{1+} . Таким образом, увеличение парциального давления O_2 приводит к сдвигу температуры начала

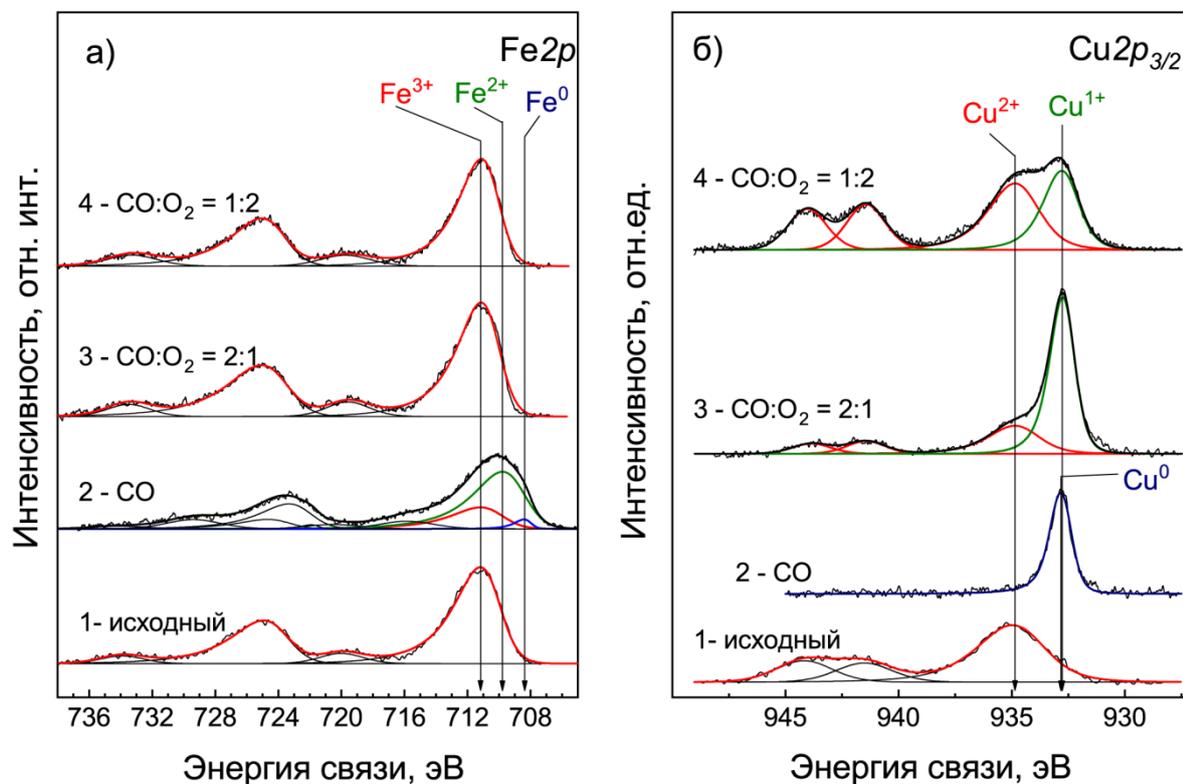


Рисунок 4. РФЭС спектры $\text{Fe}2p$ (а) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (б) катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$: исходные катализаторы в вакууме (1), в потоке чистого CO при 500°C (2) и в потоке $\text{CO} : \text{O}_2 = 2 : 1$ при 500°C (3) и $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 2$ при 500°C (4).

восстановления в диапазон более высоких температур.

Запись спектров поглощения K -краев Cu и Fe катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ проводили при ступенчатом нагреве от комнатной температуры до $600\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке чистого CO и смеси газов CO и O_2 ($\text{CO} : \text{O}_2 = 2 : 1$ и $1 : 1$) (рисунок 5). Было установлено, что в потоке CO при температуре выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ происходит превращение $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Одновременно с данным процессом, происходит дальнейшее восстановление Fe_3O_4 до FeO и металлического железа, однако при $600\text{ }^\circ\text{C}$ Fe_3O_4 восстанавливается не полностью. Медь в катализаторе $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ представляет собой смесь CuO и CuFe_2O_4 . При нагреве катализатора до $250\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке CO увеличивается количество CuO и появляется металлическая медь. Температура восстановления меди в составе катализатора немного ниже, чем в массивном CuFe_2O_4 и CuAl_2O_4 и заметно ниже, чем в массивном CuO, однако, даже при $600\text{ }^\circ\text{C}$ присутствует медь в состоянии Cu^{1+} в составе некоторых смешанных оксидов. При обработке катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ в потоке смеси газов CO и O_2 ($\text{CO}:\text{O}_2 = 2:1$) на XANES спектрах K -края Cu восстановление меди происходит при температуре выше $400\text{ }^\circ\text{C}$. В то же время степень окисления железа остается без изменения даже при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Результаты анализа XANES и EXAFS показывают, что в присутствии кислорода в реакционной смеси температура восстановления $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ смещается в область высоких температур. Было установлено, что в ходе окисления CO на $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах происходит частичное восстановление $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ молекулами CO, однако в присутствие кислорода происходит быстрое окисление до Fe^{3+} и Cu^{2+} .

Сопоставление каталитических данных, данных *in situ* РФЭС и *in situ* XANES и EXAFS указывает на то, что в присутствии O_2 в смеси реагентов происходит быстрое повторное окисление катионов железа до исходного состояния и Cu^0 до Cu^{1+} и Cu^{2+} . Обратимое восстановление катионов меди указывает на то, что окисление CO протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса-ван Кревелена, а активными центрами

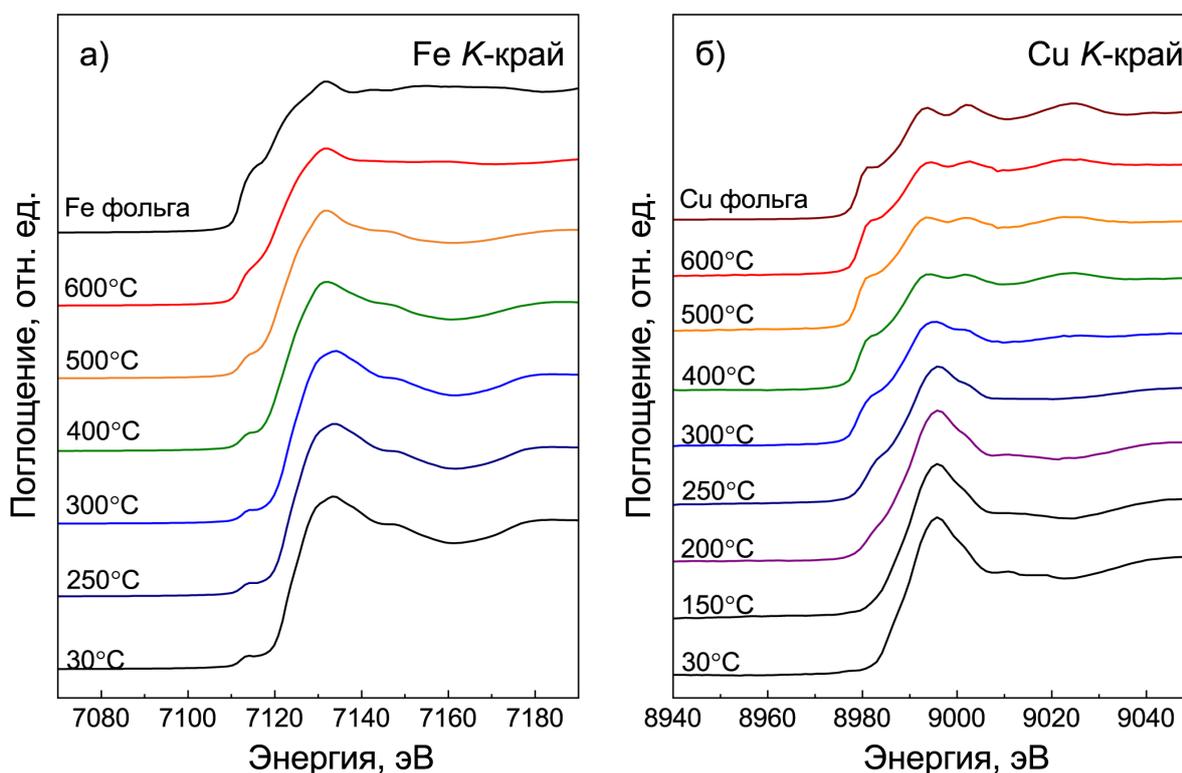


Рисунок 5. XANES спектры К-края Fe (а) и Cu (б) катализатора

$\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$, полученные *in situ* в ходе нагрева в потоке CO.

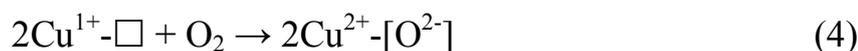
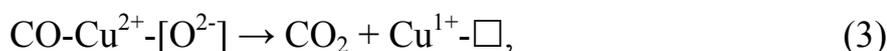
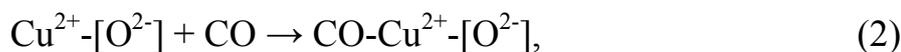
являются катионы Cu^{2+} и Cu^{1+} . Это хорошо согласуется с результатами кинетических исследований, указывающих на нулевой порядок реакции по кислороду и первый порядок реакции по CO.

В заключительной части Главы 4 выдвинуты основные предположения об окислении CO на нанокompозитных катализаторах $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Они заключаются в следующем:

1) Хемосорбция CO на катионах Cu^{2+} на поверхности $\text{CuO/CuFe}_2\text{O}_4$ с образованием карбонильных частиц (уравнение (2)).

2) Реакция между адсорбированным CO и решеточным кислородом с образованием CO_2 и кислородной вакансии (уравнение (3)).

3) Последующая адсорбция кислорода из газовой фазы O_2 с заполнением вакансий (уравнение (4)).



ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

1. Нанокompозитные катализаторы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленные путем сплавления нитратов железа и алюминия с последующим прокаливанием, содержат аморфный оксид алюминия, наночастицы хорошо окристаллизованного оксида железа (гематит, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), дефектную фазу гематита, соответствующую твердому раствору $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ с ионами железа в квазитетраэдрической координации, высокодисперсные частицы оксида железа Fe_2O_3 или гидратированные оксиды железа $\beta\text{-FeOOH}$ либо $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Активность катализаторов зависит от температуры прокаливания. Скорость окисления СО на катализаторах, прокаленных при $450\text{ }^\circ\text{C}$ намного выше скорости окисления на катализаторах, прокаленных при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Этот эффект связан с образованием высокодисперсных дефектных частиц оксида железа и гидратированных оксидов железа в процессе сплавления солей нитратов, концентрация которых заметно уменьшается при прокаливании катализаторов при высокой температуре.
2. В потоке СО в нанокompозитах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит частичное восстановление ионов железа и меди молекулами СО: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$. В присутствие кислорода в газовой фазе происходит быстрое окисление до Fe^{3+} и Cu^{2+} . Причем даже в стехиометрической смеси $\text{CO} : \text{O}_2 = 2 : 1$ методом спектроскопии рентгеновского поглощения не наблюдалось восстановления Fe_2O_3 в диапазоне температур от 100 до $600\text{ }^\circ\text{C}$ вследствие быстрого окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Полученные данные указывают на то, что реакция протекает по окислительно-восстановительному механизму.
3. Введение меди значительно увеличивает активность нанокompозитов в реакции окисления СО. Максимальная активность наблюдается для катализатора, содержащего $78\text{ мас.}\%$ Fe_2O_3 , $17\text{ мас.}\%$ Al_2O_3 и $5\text{ мас.}\%$ CuO . При $250\text{ }^\circ\text{C}$ для промотированного катализатора скорость окисления СО значительно больше, чем для не промотированного. Медь

преимущественно находится в состоянии Cu^{2+} , образуя высокодисперсные частицы оксидов меди, схожих по локальной структуре с CuFe_2O_4 и CuO . Увеличение содержания меди приводит к падению каталитической активности вследствие формирования более крупных медьсодержащих частиц со структурой шпинели.

4. *In situ* исследования методами РФЭС и XANES показали, что в условиях реакции медь в наноккомпозитах $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ восстанавливается до состояния Cu^{1+} , при этом восстановления катионов железа Fe^{3+} не наблюдается. В соответствии с результатами кинетических исследований порядок реакции по CO близок к 1, порядок по O_2 равен 0. Окисление CO происходит по окислительно-восстановительному механизму Марса - ван Кревелена преимущественно на кластерах оксида меди.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Saraev A.A., Tsapina A.M., Trigub A.L., Gerasimov E.Y., Gladky A.Y., Fedorov A.V., Yakovlev V.A., Kaichev V.V. The Influence of Cu and Al Additives on Reduction of Iron(III) Oxide: In Situ XRD and XANES Study // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – V. 58 – № 8. – P. 4842-4850.
2. Saraev A.A., Tsapina A.M., Fedorov A.V., Trigub A.L., Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Zubavichus Y.V., Kaichev V.V. CuFeAl-composite catalysts of oxidation of gasification products of solid fuels: *In situ* XAS and XRD study // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – V. 175. – P. 108071-1-4.
3. Fedorov A.V., Saraev A.A., Kremneva A.M., Selivanova A.V., Vorokhta M., Smid B., Kaichev V.V. Kinetic and mechanistic study of CO oxidation over nanocomposite Cu-Fe-Al oxide catalysts // *ChemCatChem*. – 2020. – V. 12 – P. 4911-4921.

4. Kremneva, A.M., Fedorov, A.V., Bulavchenko, O.A., Knyazev, Y.V., Saraev, A.A., Yakovlev, V.A., Kaichev, V.V. Effect of Calcination Temperature on Activity of Fe₂O₃-Al₂O₃ Nanocomposite Catalysts in CO Oxidation // Catalysis Letters. – 2020. – V. 150 – P. 3377-3385.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН за предоставление катализаторов и за помощь в проведении экспериментов к.х.н. Федорову А.В., к.ф.-м.н. Сараеву А.А., Селивановой А.В., к.х.н. Булавченко О.А., Винокурову З.С., к.х.н. Одеговой Г.В., к.х.н. Почтарь А.А., д.ф.-м.н. Зубавичусу Я.В. и к.ф.-м.н. Герасимову Е.Ю., сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» к.ф.-м.н. Тригубу А.Л. и к.х.н. Храмову Е.В., сотруднику Института Физики им. Л.В. Киренского СО РАН к.ф.-м.н. Князеву Ю.В.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2019-1876.

КРЕМНЕВА Анна Михайловна

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРОЕНИЯ И АКТИВНОСТИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ И АЛЮМИНИЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 22.12.2020. Заказ № 51. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз. Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5