

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Валеев Константин Радикович

*Синтез, физико-химические и каталитические свойства в реакции
паровой конверсии СО керамометаллов на основе CuAl и AlCuFe
сплавов*

02.00.15 «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Тихов Сергей Федорович

Новосибирск – 2018

Оглавление

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор.....	10
1.1. Паровая конверсия СО, особенности и проблемы.....	10
1.2. Катализаторы, используемые для реакции паровой конверсии СО	11
1.2.1. Катализаторы высокотемпературной конверсии	12
1.2.2. Катализаторы низкотемпературной конверсии	14
1.2.3. Сероустойчивые катализаторы	16
1.2.4. Катализаторы среднетемпературной конверсии	19
1.2.5. Заключение к разделу по катализаторам.....	21
1.3. Церамометаллы.....	22
1.3.1. Применение керамометаллических катализаторов и носителей из сплавов металлов с алюминием	24
1.3.2. Синтез пористых керамометаллов из порошкообразных Me-Al сплавов.....	26
1.3.3. Синтез порошкообразных сплавов Al-Cu-(Fe) как предшественников для керамометаллов методом МА	30
1.4. Заключение к обзору литературы.....	37
Глава 2. Экспериментальная часть.....	40
2.1. Синтез катализаторов	40
2.1.1. Синтез CuAl керамометаллов	40
2.1.2. Синтез AlCuFe керамометаллов.	41
2.2. Физико-химические методы исследования	42
2.2.1. Рентгенофазовый анализ	42
2.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	42
2.2.3. Дифференцирующее растворение	43
2.2.4. Метод ЯМР.....	44
2.2.5. Удельная поверхность и истинная плотность.....	44
2.2.6. Электронно-микроскопические исследования.....	45
2.2.7. Термический анализ.....	45

2.2.8. Механическая прочность.....	46
2.3. Каталитические свойства	46
Глава 3. Влияние стадии механохимической активации на свойства	
CuAl и AlCuFe порошков.....	50
3.1. CuAl порошки	50
3.1.1. Исследование эволюции фазового состава CuAl	
предшественников с использованием различных методов.....	50
3.1.2. Изменение фазового состава CuAl предшественников с	
увеличением времени мехактивации	56
3.1.3. Определение различными аналитическими методами составов	
твёрдого раствора Al_xCu_{1-x} и нестехиометрической фазы.....	63
3.2. AlCuFe порошки	66
3.2.1. Изменение размера и морфологии частиц в ходе	
механохимической активации.....	66
3.2.2. Определение фазового состава предшественников с	
использованием методов РФА и ДР.....	67
3.2.3. Эволюция фазового состава порошков AlCuFe и твердофазные	
реакции, возникающие при механохимическом сплавлении	71
3.3. Стехиометрия твёрдых растворов по данным РФА и ДР и их	
микроструктура	79
3.4. Заключение	82
Глава 4. Влияние механохимической активации на фазовый состав,	
микроструктуру и текстурно-механические свойства MeAl	
керамометаллов.....	83
4.1. CuAl пористые керамометаллы	83
4.1.1. Фазовый состав керамометаллов.....	83
4.1.2. Микроструктура керамометаллов	89
4.1.3. Активность катализаторов в реакции паровой конверсии CO и	
природа активных поверхностных участков	93
4.1.4. Влияние пористой структуры на прочность и активность	99

4.1.5. Заключение	103
4.2. AlCuFe пористые керамометаллы	104
4.2.1. Фазовый состав и микроструктура керамометаллов	104
4.2.2. Текстурно-механические свойства керамометаллов	107
4.2.3 Каталитические свойства керамометаллов.....	109
4.2.4. Заключение	114
Выводы.....	115
Список работ, опубликованных по теме диссертации	116
Благодарности.....	118
Список литературы	119

Список сокращений

ВПК – высокотемпературная паровая конверсия

НПК – низкотемпературная паровая конверсия

ГТО – гидротермальное окисление

МА – механохимическая активация

ДТА – дифференциальный термический анализ

ДТГ – дифференциальный термогравиметрический анализ

ТГ – термогравиметрический анализ

ДСК – Дифференциальная сканирующая калориметрия

РФА – рентгено-фазовый анализ

РФЭС – рентгено-флюоресцентная электронная спектроскопия

ДР – дифференцирующее растворение

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

MAS - magic angle spinning, вращение образца под магическим углом

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ТХА – продукт термохимической активации гидраргилита в горячем воздухе

ЦТА – продукт термохимической активации гидраргилита по технологии ЦЕФЛАР

ОКР – область когерентного рассеивания

АГО – активатор гидроохлаждаемый

АПФ – активатор планетарный фрикционный

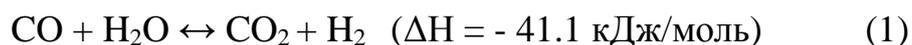
НСФ – нестехиометрическая фаза.

Введение

Реакция получения водорода является важным промышленным процессом. Это связано с использованием водорода в процессах синтеза метанола и аммиака, а также гидрировании нефтепродуктов и других органических соединений. Существует значительная потребность в водороде и для стремительно развивающихся технологий на основе топливных элементов, использующих в качестве топлива водород, получаемый из углеводородного сырья. Компактность энергоустановки является важным требованием при ее создании. [1–4].

В данный момент основным источником водорода является его получение из синтез-газа, являющегося продуктом реакций углекислотной и паровой конверсии метана. Дополнительным источником водорода является реакция паровой конверсии СО, которая также приводит к очистке газовых смесей от оксида углерода. Эта реакция также часто используется в сочетании с паровым риформингом метана и других углеводородов. В процессе Фишера-Тропша реакция паровой конверсии СО является одной из наиболее важных реакций, используемых для баланса соотношения H_2/CO , что важно для производства водорода высокой чистоты для использования в синтезе аммиака. Как упоминалось ранее, реакция паровой конверсии имеет большое значение для топливных элементов. Она активно применяется для снижения концентрации СО в сырье для топливных элементов, которые восприимчивы к отравлению угарным газом.

Реакция паровой конверсии оксида углерода была открыта в 1888 г. [5] и описывается уравнением



Эта реакция является экзотермической и обратимой. Таким образом, повышение температуры увеличивает скорость реакции, однако превращение реагентов в продукты становится менее благоприятным. С точки зрения термодинамики высокая конверсия СО достигается при низких ($\sim 200^\circ\text{C}$)

температурах. Однако, с точки зрения кинетики, для реакции более подходящими являются высокие температуры.

В современных установках, конверсию CO проводят в две стадии. На первом этапе проводится конверсия при среднетемпературном режиме (275-350°C), в ходе которой конвертируется большая часть CO. На второй стадии реакция протекает при более низких температурах (200-250°C). Проведение реакции в одну стадию возможно реализовать при проведении паровой конверсии в реакторе с мелкодисперсным теплоносителем, для обеспечения эффективного теплоотвода. С этой точки зрения оптимальным может оказаться применение пористых керамометаллов в качестве катализаторов, обладающих развитой удельной поверхностью и высокой теплопроводностью за счет металлических включений.

Целью настоящей работы является синтез композитных пористых керамометаллов на основе CuAl и AlCuFe сплавов, полученных с помощью механохимической активации в высокоэнергетической шаровой мельнице, изучение твердофазных процессов, протекающих при механохимической активации, а также установление взаимосвязи между временем проведения механохимической активации и текстурно-механическими и каталитическими свойствами получаемых керамометаллов в реакции паровой конверсии CO.

Научная новизна

В процессе выполнения работы были достигнуты следующие результаты:

1. Проведено исследование влияния механохимической активации на структурные свойства металлических порошкообразных CuAl и AlCuFe сплавов. Показано, что, несмотря на избыточное содержание переходного металла в исходной смеси твердофазная реакция протекает через формирование фаз с избыточным содержанием алюминия. Для тройной системы процессы взаимодействия алюминия с медью и железом протекают в основном, параллельно.

2. Синтезирована серия керамометаллов на основе CuAl и AlCuFe сплавов и исследованы их текстурно-механические и структурные свойства. Показано, что они меняются немонотонно.

3. Проведены каталитические испытания керамометаллов. Выявлена взаимосвязь удельной каталитической активности керамометаллов с содержанием интерметаллида Al_4Cu_9 в керамометаллах.

Практическая значимость

В данной работе сопоставлены свойства наиболее активного керамометалла с оксидным Cu-Zn-Al катализатором ИК-4-25, полученным соосаждением. Показано что мелкая (0.14-0.25 мм) фракция керамометаллов обладает меньшей активностью из-за низкой удельной поверхности. Гранулированные керамометаллические катализаторы имеют более высокую активность из-за развитой сети макропор и более высокой плотности.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния времени проведения механохимической активации на фазовый состав порошкообразных предшественников.

2. Результаты влияния разного времени механохимической активации предшественников на фазовый состав керамометаллов, их текстурно-механические характеристики и каталитическую активность в реакции паровой конверсии CO.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в постановке целей и задач работы, синтезировал катализаторы, осуществлял обработку и обсуждение данных физико-химических методов исследования, занимался сбором и анализом литературных данных, принимал участие в написании научных статей по теме работы, а также докладывал результаты работы на конференциях.

Апробация результатов исследования

Результаты работы доложены на 6 российских и зарубежных научных конференциях, по данным работы было опубликовано 5 статей и 6 тезисов конференций.

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 138 страницах, содержит 16 таблиц, 48 рисунков и список литературы из 179 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Паровая конверсия СО, особенности и проблемы

Существуют два основных метода для проведения паровой конверсии СО. Первый из них - низкотемпературная конверсия (НПК), которая протекает в температурном диапазоне от 200°C до 250°C. Преимуществом конверсии при низкой температуре является меньшее количество побочных реакций. Второй метод - высокотемпературная конверсия (ВПК), которая протекает в диапазоне 310-450°C [6].

Процесс паровой конверсии широко используется в промышленных крупномасштабных стационарных установках. Он включает в себя обе стадии [7, 8]. Условия проведения реакции зависят от процесса в котором она используется (см Табл. 1).

Более высокой конверсии СО можно достигнуть при понижении температуры выходного потока. Однако этот принцип будет работать только в случае установления равновесия. В случае более высокой концентрации СО эту проблему можно решить повышением температуры газовой смеси и катализатора. В случае более активного катализатора выходная температура определяется в большей степени температурой входящего потока и соотношением пар/газ. Также температура может зависеть в некоторой мере от присутствия других компонентов газовой смеси и их теплоемкости. Важную роль играет также теплопроводность каталитического слоя. Теплопередача по слою катализатора и от поверхности катализатора к стенке реактора осуществляется посредством реакционного газа. Для современных реакторов подъем температуры находится в диапазоне 30-75°C. Предельно допустимой температурой является 510°C. Высокое соотношение пар/газ увеличивает скорость паровой конверсии.

Табл. 1. Условия проведения реакции высокотемпературной паровой конверсии СО в различных промышленных процессах. А – производство аммиака, Б – производство водорода, В – парциальное окисление нефтепродуктов [6].

Состав сухой газовой смеси, мол. %	А	Б	В
СО	12.8	10.3	46
СО ₂	7.8	11.4	6.9
Н ₂	56.4	74.5	47
Н ₂	22.4	0.1	-
СН ₄	0.3	3.7	0.1
Ar	0.3	-	-
Входное молярное отношение пар/газ	0.6	0.9-1	1-2.2
Давление, бар	25-30	20-30	12-30
Входная температура, °С	343-399	343-399	343-399
Выходная температура, °С	399-466	399-454	371-454
Объемная скорость, ч ⁻¹	2500	1500-2000	500-1400
Выходное содержание СО (без учета пара), мол. %	2.0-3.5	2.0-3.0	1.5-3.5

Низкотемпературная конверсия СО протекает в области 180-250°С. В промышленности этот процесс наиболее интенсивно применяется при производстве водорода и аммиака. На этой стадии обеспечивается остаточное содержание СО 0.3÷0.6% [9].

1.2. Катализаторы, используемые для реакции паровой конверсии СО

Сейчас существуют четыре основных типа применяемых катализаторов. Первый тип, это катализаторы на основе оксида железа [10, 11]. Они применяются для высокотемпературной конверсии. Второй – на основе медь-цинковых оксидов и применяется при низких температурах [3]. Третий тип – катализаторы на основе кобальта и молибдена, устойчивые к

высокому содержанию серосодержащих соединений в газовом потоке [12]. Последний тип – так называемые среднетемпературные катализаторы. Оптимальная температура для работы этих катализаторов лежит в диапазоне 275-350°C [6].

1.2.1. Катализаторы высокотемпературной конверсии

В промышленности для высокотемпературной конверсии применяют оксидные Fe-Cr катализаторы. Изначально применялся катализатор на основе оксида железа, модификации которого продолжают использоваться в настоящее время [10].

Удельная поверхность железо-хромовых катализаторов может варьироваться в диапазоне 30-100 м²/г в зависимости от добавок и метода приготовления [13, 14]. Скорость реакции зависит от пористости и давления входящего потока.

Обычный железохромовый катализатор содержит порядка 90% Fe₂O₃ и 10% Cr₂O₃. Основным методом приготовления подобных катализаторов является соосаждение гидроксидов с последующей сушкой и прокалкой [14]. Перед использованием оксиды восстанавливаются *in situ*. Вторым вариантом – внедрение нитрата хрома в гель гидроксида железа и прокаливание [13]. Исследования показали, что в обоих случаях при активации и последующих испытаниях происходит миграция ионов хрома с поверхности катализатора в его объем. Подобная миграция приводит к замещению ионов Fe³⁺ ионами Cr³⁺ в кристаллической решетке катализатора. В процессе этого происходит уменьшение среднего размера его частиц, что приводит к увеличению удельной поверхности [15]. Основными недостатками этих катализаторов является высокая токсичность водорастворимых соединений хрома при приготовлении и низкая объемная активность, особенно при низких температурах (200-250°C).

Средний срок жизни подобных катализаторов насчитывает 3-5 лет. Основной причиной дезактивации данных катализаторов является спекание

частиц оксида железа из-за высокой температуры проведения процесса. Таким образом, температура катализатора должна быть ограничена 510°C . Снижение активности также происходит при активации катализатора за счет спекания. Приблизительно 50% потери удельной поверхности катализатора приходится на первые несколько месяцев его работы, и 25% - на весь остальной период его службы. Второй причиной дезактивации является присутствие ядов в реакционной газовой смеси. Ядами в данном случае выступают соединения серы, кремния, мышьяка. Например, органические серосодержащие соединения при попадании в реакционную среду конвертируются в сероводород, который, в свою очередь, образует сульфиды на поверхности железа, что существенно снижает активность [8, 16, 17]

Делаются попытки найти новые составы катализаторов высокотемпературной конверсии. Так, для Ni-Cu-CeO₂ катализаторов изучали влияние метода синтеза на свойства [18]: метод образования геля посредством выпаривания, метод соосаждения, сольватотермический и внедрения. Испытания этих катализаторов показали, что первый и второй катализаторы имеют одинаковую активность во всем температурном диапазоне ($350\text{-}550^{\circ}\text{C}$). Это связано с развитой мезопористой структурой, высокой удельной поверхностью и дисперсностью активных центров для первого и образованием восстановленных форм Cu и Ni в результате взаимодействия с подложкой из CeO₂ для второго. Два других катализатора показали меньшую активность, что связано с меньшей поверхностью и миграцией частиц активного компонента внутрь объема катализатора.

Делались попытки увеличения активности железохромовых катализаторов промотированием различными добавками [19–21]. Обнаружилось, что внедрение небольшого количества металлов платиновой группы увеличивают скорость прямой реакции конверсии. В большей степени активность увеличивает платина в комбинации с подложкой, допированной Cr₂O₃, U₃O₈ и CeO₂-ZrO₂. Наиболее эффективной оказалась комбинация урана и платины, которая в 25 раз превышает этот показатель у

платины с железом и хромом. Однако, столь высокая активность очень быстро падает.

1.2.2. Катализаторы низкотемпературной конверсии

В реакции низкотемпературной конверсии используют оксидные Cu-Zn, Cu-Zn-Al или Cu-Zn-Al-Cr катализаторы, а также катализаторы на их основе, содержащие модифицирующие добавки.

Появившиеся в 1960-х годах катализаторы на основе медь-цинковых систем дали существенный толчок в производстве катализаторов для низкотемпературной конверсии, обладающих высокой стабильностью. Об активности меди в реакции паровой конверсии было известно достаточно давно [10, 12, 22]. Преимуществами систем, содержащих медь, являются их высокая активность в используемом температурном диапазоне, а также высокая селективность в сравнении с катализаторами высокотемпературной паровой конверсии. Основной проблемой подобных катализаторов является быстрое спекание частиц меди при активации, что приводит к уменьшению потенциальной активности катализатора. В целях стабилизации катализатора предполагалось внедрение различных стабилизаторов, таких как SiO_2 , Cr_2O_3 , $\text{Mn-Cr}_2\text{O}_3$ [23].

В настоящее время $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы для низкотемпературной конверсии используются повсеместно, но несмотря на это, варианты создания новых катализаторов низкотемпературной конверсии на основе меди представляют большой интерес. Процесс приготовления влияет на свойства получаемых катализаторов. Это подтверждается ранее проведенными испытаниями серии катализаторов с разной комбинацией металлов, таких как Cu/Zn, Cu/Al, Cu/Al/Zn, Cu/Fe и Cu/Cr, приготовленными методом соосаждения с использованием гидроксидов, карбонатов и гидроксикарбонатов этих металлов [23]. Приготовление $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов соосаждением нитратов выявило прямую зависимость удельной поверхности от содержания алюминия. Рентгенофазовый анализ

выявил присутствие оксидов CuO и ZnO, а также присутствие следовых количеств фазы типа шпинели состава $ZnAl_2O_4$ в образцах с содержанием алюминия более 13% [24]. Испытания проводились при температуре 230°C, давлении 1 бар для смеси состава 10% CO, 30% N₂, 30% H₂, 30% H₂O. В процессе испытаний подобных катализаторов в реакции паровой конверсии выяснилось, что число оборотов (активность катализаторов на один центр поверхности) существенно не изменяется в достаточно большом количестве различных образцов (удельная поверхность 3-35 м²/г, содержание CuO 30-50 вес. %, соотношение Al/Zn 0-2.5, температура прокалики 400-700°C). Это дает основание предполагать, что скорость реакции пропорциональна содержанию металлической меди на поверхности катализатора. С другой стороны, были получены данные, что число оборотов изменяется на порядок при изменении удельной поверхности с 10 до 40 м²/г [25]. Испытания проводились в условиях, близких к промышленным. Несмотря на то, что активность Cu-ZnO-Al₂O₃ катализатора возрастает с увеличением поверхности металлической меди, нет сведений о том, что скорость реакции линейно коррелирует с удельной поверхностью меди по всему диапазону состава Cu-Zn [10, 12]. Не исключено, что на каталитическую активность, помимо поверхностной металлической меди, влияют микронапряжения кристаллитов меди в результате частичного замещения атомов меди атомами цинка. Таким образом, структурные свойства катализаторов очень сильно зависят от метода приготовления. Возможно, что данное различие обусловлено разницей в условиях проведения эксперимента, как например в работах [24] и [25]. Подтверждение влияния содержания мелкодисперсной меди на активность катализаторов было получено при исследовании систем на основе Cu/MgO/ZnO, полученных методом соосаждения [26].

Низкотемпературные катализаторы остаются стабильны в течение нескольких лет. Причинами их дезактивации является спекание, отравление серой и хлором [27–29]. Спекание частиц меди в крупные металлические частицы происходит в диапазоне температур 250-300°C и ведет к потере

активности, что явно свидетельствует о важности мелкодисперсных частиц меди для реакции паровой конверсии. Отравление серой происходит из-за присутствия сероводорода в потоке реакционной смеси [6]. В результате взаимодействия сероводорода с поверхностной медью происходит сульфидирование меди и забивание пор. Для нормальной работы катализатора содержание серы в газовом потоке не должно превышать 1 ppm. Следует отметить, что фаза ZnO имеет важное значение в этом случае, поскольку легче взаимодействует с сероводородом, обеспечивая некоторую защиту меди. Как уже говорилось выше, помимо отравления серой так же происходит отравление хлором. В этом случае происходит формирование хлоридов. Так же катализаторы чувствительны к присутствию мышьяка, фосфора, кремния и других элементов [27].

Проводилось множество исследований по созданию новых катализаторов, превосходящих промышленные. Проводились исследования катализаторов на основе Cu-Mn шпинелей [9, 30, 31]. Катализаторы, приготовленные методом соосаждения с аммиаком, продемонстрировали активность, сопоставимую с Cu-ZnO-Al₂O₃ катализатором, несмотря на низкую удельную поверхность. Катализатор, приготовленный соосаждением с лимонной кислотой также показал достаточно высокую активность, которая по мнению авторов обусловлена повышением температуры прокалики катализатора [30].

1.2.3. Сероустойчивые катализаторы

Основным преимуществом сероустойчивых катализаторов в том, что они могут применяться в реакциях с неочищенными от серы газовыми смесями.

Природный газ, использующийся в качестве сырья для реакции паровой конверсии, как известно, может содержать в своем составе немалое количество серосодержащих соединений и требует предварительной очистки [32]. Сероводород удаляется с помощью взаимодействия с ZnO. Для

удаления других серосодержащих соединений используют древесный уголь в качестве адсорбента. Соединения с низкой температурой кипения адсорбируются хуже [33].

Сероустойчивые катализаторы применяются в том случае, когда исходный газ синтезируется из тяжелых фракций нефти, смол, угля или биомассы. Получаемая газовая смесь содержит большое количество CO и соединений серы [12]. В этом случае традиционные промышленные катализаторы очень быстро теряют активность. Для этого используют катализаторы на основе Co-Mo-Al систем [34]. Подобные катализаторы служат для уменьшения содержания соединений серы и CO в газовой смеси, которая в дальнейшем служит для ВПК. Следует отметить, что наиболее активны эти катализаторы в сульфидированной форме. В несульфидированной форме Co-Mo-Al катализаторы имеют очень низкую активность. Промышленные процессы для таких систем протекают в температурном диапазоне 250-350°C, что является его преимуществом, и при диапазоне давлений от атмосферного до 40 бар. В промышленности паровая конверсия осуществляется с помощью трехступенчатого процесса, условия которого представлены в Табл. 2.

Для нормальной работы этим катализаторам требуется меньшее содержание пара при более высокой конверсии CO, так как возможно образование металлов, что влечет потерю каталитических свойств. Из недостатков этих катализаторов можно отметить низкие объемные скорости в сравнении с ВПК. Также, им требуется присутствие соединений серы для более эффективной работы [10].

Предпринимались попытки усовершенствования Co-Mo-Al катализаторов. Было установлено, что добавление Ti увеличивает их активность [35]. Сульфидированные катализаторы не подвержены отравлению ядами типа NH₃ или HCN в низких концентрациях (ниже 0.5 %). Основную опасность для подобных катализаторов представляют соединения хлора. Содержание подобных соединений порядка 1-2 ppm производит

неблагоприятный эффект. Влияние хлоридов носит необратимый характер и не может быть исправлено регенерацией катализатора.

Также сообщалось о катализаторах на основе Co-MnO и CoCr₂O₄ систем [36]. Эти системы оказались невосприимчивы к содержанию серы до 220 ppm в реакционной смеси. Однако, при испытаниях с содержанием серы 0.25-3% и температуре 400°C, происходила быстрая и необратимая дезактивация Co-MnO катализатора с образованием сульфидов кобальта и марганца на поверхности. В аналогичных условиях CoCr₂O₄ катализатор дезактивировался лишь частично. Сульфидирование катализатора до CoCr₂S₄ происходило при температуре 550°C. В итоге оба катализатора показали более высокую активность при паровой конверсии чем промышленные (см. Табл. 2)

Таблица 2. Условия проведения реакции паровой конверсии CO в промышленных процессах на кобальт-молибденовых катализаторах [12].

Состав сухой газовой смеси, мол. %	1 этап	2 этап	3 этап
CO	46	16	3.1
CO ₂	6.9	26	34.2
H ₂	47	57.9	62.6
CH ₄	0.1	0.1	0.1
Сера	0.25	-	-
Входное молярное отношение пар/газ	0.96	0.7	0.61
Давление, бар	35	34	33
Входная температура, °C	266	288	278
Выходная температура, °C	411	367	292
Объемная скорость, ч ⁻¹	2940	2220	1785
Выходное содержание CO (без учета пара), мол. %	16	3.1	1

Сообщалось о том, что сульфидированные формы Co/Mo и Ni/Mo систем, нанесенных на Al_2O_3 , продемонстрировали неплохую активность в присутствии серы [37, 38]. Рассматривались и системы на основе карбида молибдена [39, 40]. Ввиду высокой удельной поверхности, карбид молибдена представляет большой интерес, в качестве потенциального катализатора паровой конверсии. Было установлено, что его каталитические свойства схожи с металлами платиновой группы. Важным преимуществом в этом случае выступает его рыночная стоимость. К недостаткам можно отнести трудности в изготовлении. Катализатор продемонстрировал ярко выраженную зависимость характеристик от температурного режима синтеза. В сравнении с промышленным Cu-ZnO- Al_2O_3 катализатором, образец с оптимальными характеристиками имел сопоставимую удельную поверхность. Однако общий объем пор оказался существенно меньше. Плотность и активность на единицу поверхности металла, в свою очередь оказались выше, чем у промышленного катализатора.

1.2.4. Катализаторы среднетемпературной конверсии

Катализаторами для среднетемпературной конверсии я либо более термостабильные катализаторы на основе оксидных соединений меди, либо более активные при низких температурах соединения железа [41]. Подобные катализаторы представляют большой интерес, поскольку они могут функционировать в теоретически оптимальном для реакции паровой конверсии температурном диапазоне, который неприемлем как для катализаторов ВТК, так и НТК [42].

При исследовании Fe-Cr систем выяснилось, что на свойства катализатора влияет его кристаллическая структура, формирование которой зависит от способа приготовления. В результате исследования различных кристаллических структур выяснилось, что катализаторы, имеющие в основе аморфную фазу Fe_2O_3 , обладают наиболее развитой поверхностью, высокой термостабильностью и активностью. Допирование катализатора ионами меди

повышает его активность [43]. Также проводились исследования Fe-Cr катализаторов с добавками SiO₂, TiO₂ и MgO [43]. Наибольшую активность показали образцы, содержащие в своем составе MgO. В результате исследования образцов методами рентгенофазового анализа и термопрограммируемого восстановления было установлено, что существует определенная взаимосвязь активности и степени взаимодействия оксида железа с носителем. Проводились исследования катализаторов с внедрением оксидов марганца, меди, никеля и кобальта [44, 45]. Испытания проводили в интервале температур 340-480°C, давлении 2 МПа для газовой смеси состава 14.7% CO, 9.3% CO₂, 12% N₂, 64% H₂, 12% N₂ с соотношением пар:газ = 0.7. В этих условиях наибольшую активность показали катализаторы, допированные медью и кобальтом. Добавление никеля приводило к появлению побочного процесса метанирования, что нежелательно. Существуют и другие работы, подтверждающие, что внедрение меди в железохромовые катализаторы увеличивает активность катализаторов в области температур ниже 350°C [46, 47]. Это обеспечивает небольшое уменьшение начальной температуры реакции и увеличение степени превращения CO на этом этапе. Было установлено, что в подобных условиях на поверхности катализаторов формируются частицы металлической меди. Они, по мнению многих авторов, могут определять свойства активных центров. Пока не удалось установить точную взаимосвязь формирования активных центров, их свойства и механизм формирования в зависимости от методик синтеза. Большие отличия условий синтеза и проводимых экспериментов в различных работах не позволяют провести четкую систематизацию [43, 46, 47].

Поскольку хром является токсичным элементом, совершались попытки замены его в катализаторах на более безопасный алюминий [48–50]. Каталитические свойства таких катализаторов оказались лучше. Оптимальный температурный диапазон подобных катализаторов составляет 300-400°C. Находящиеся на поверхности катализатора атомы алюминия и

меди повышают его селективность и активность для реакции паровой конверсии. Подобные катализаторы со структурой гематита являются оптимальными, но их активность существенно уменьшается при температуре ниже 350°C. Исследования железоалюминиевых катализаторов с добавлением переходных металлов первого ряда, показали, что добавление алюминия повышает устойчивость катализатора к спеканию.

1.2.5. Заключение к разделу по катализаторам

Исходя из представленных сведений, можно суммировать следующее: оптимальными вариантами катализаторов для паровой конверсии CO являются Fe-Cr и Cu-Al-Zn системы и их комбинации. Большой интерес представляют системы с активным компонентом на основе меди, ввиду ее высокой активности как катализатора данной реакции.

Однако, предлагаемые катализаторы наряду с преимуществами имеют и ряд существенных недостатков. В большинстве научных работ результаты исследований представлены для мелких фракций, что делает затруднительным оценку свойств для гранулированных образцов, обычно используемых в промышленности. Для гранулированных катализаторов характерно внутридиффузионное торможение [51]. Кроме того, синтез некоторых катализаторов является достаточно сложным процессом, что должно существенно усложнять их массовое производство. Принципиально важным является удельная активность единицы объема катализатора, которая определяется удельной поверхностью катализатора и концентрацией активных центров на его поверхности, а также высокой насыпной плотностью катализаторов. В совокупности эти характеристики влияют на активность единицы объема катализатора и реактора. Большинство оксидных катализаторов имеет насыпную плотность в пределах 1-1.1 г/см³ [39, 52].

Также важно отметить, что почти все представленные катализаторы имеют в своей основе оксиды металлов, которые обладают слабой теплопроводностью и не в состоянии должным образом обеспечивать

необходимый теплоперенос [41]. Высокая теплопроводность важна для предотвращения локальных перегревов в слое катализатора в ходе протекания экзотермической реакции паровой конверсии СО. Возможным вариантом новых катализаторов могут оказаться высокопористые керамометаллы на основе меди, физические и химические свойства которых теоретически могут решить ряд проблем, возникающих в ходе реакции.

1.3. Керамометаллы

Керамометаллы – композитные многофазные материалы, состоящие из одного или нескольких металлов в комбинации с одной или несколькими керамическими фазами, которые могут быть представлены оксидами, карбидами, боридами и другими соединениями металлов. Особенностью керамометаллов является объединение свойств керамики и металлов. К свойствам керамических материалов относятся твердость, прочность, огнеупорность и химическая инертность, а к свойствам металлов – вязкость, пластичность, тепло- и электропроводность [53].

Пористые керамометаллы, получаемые из порошков, содержащих алюминий, впервые были синтезированы и исследованы в Белоруссии [54]. Данный способ получения заключается в том, что оксидная компонента не вносится извне, а формируется в процессе гидротермального синтеза и прокаливания на воздухе. Позднее работы по пористым керамометаллам были продолжены и расширены в Институте катализа СО РАН [55–59]. Керамометаллы на основе оксида алюминия имеют удельную поверхность порядка 30-40 м²/г и пористость 30-50 % [56]. Развитая микро- и мезопористая структура позволяет увеличить влагоемкость и обеспечить существенное увеличение количества активного компонента при пропитке. Наличие макропор снижает диффузионное торможение. Несмотря на развитую пористую структуру, прочность керамометаллов на раздавливание достигает 40 МПа [60]. Это связано с присутствием металлических частиц алюминия, равномерно распределенных по всему объему оксидной

составляющей. Также керамометаллы обладают более высокой теплопроводностью (1-4 Вт/м*К) по сравнению с традиционной керамикой (0.25-0.5 Вт/м*К) [61–63].

Керамометаллические катализаторы, полученные с использованием порошкообразного алюминия использовали в реакциях полного окисления [55], паровой конверсии метана [54, 55, 64], в синтезе Фишера Тропша [65], в дегидрировании легких углеводородов [66]. Важной особенностью использования порошкообразного алюминия в качестве одного из предшественников, а также метода ГТО с прокаливанием в качестве метода синтеза пористых керамометаллов является возможность создания катализаторов определенной формы [67].

Главным недостатком керамометаллов, полученных из порошкообразного алюминия, является их низкая стабильность из-за наличия частиц металлического алюминия в их составе. Термостабильность катализаторов ограничена температурой плавления алюминия (около 650°C). Керамометаллы также обладают низкой устойчивостью к парам воды, которые являются окислителем для частиц металлического алюминия. Вариантом решения этой проблемы может быть использование для синтеза пористых керамометаллов в качестве порошкообразных предшественников - сплавов алюминия с другими металлами, которые обладают более высокой термостабильностью и устойчивостью к окислению. Например, температура плавления хрома превосходит температуру плавления алюминия на 1197°C. Внесение в алюминий 15% добавки хрома увеличивает температуру плавления с 660°C до 1000°C, что делает перспективным использование подобных сплавов для синтеза катализаторов для высокотемпературных процессов [68].

1.3.1. Применение керамометаллических катализаторов и носителей из сплавов металлов с алюминием

Сплавы металлов с алюминием являются более устойчивыми к перегревам, не только по сравнению с алюминием, но и с чистыми металлами. Так, известный сплав на основе Fe-Cr-Al (фехраль) широко используется в виде сотовых структур, скрученных из металлической фольги в качестве носителей для сотовых катализаторов [69].

Наиболее близкими химически активными системами к керамометаллическим катализаторам, получаемым из порошкообразных сплавов, являются катализаторы типа никеля Ренея, приготовление которых включает сплавление переходных металлов с алюминием с последующим его выщелачиванием. В последние десятилетия сплавление алюминия с металлами осуществляют в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [70–74]. В работах авторов [75, 76] после СВС воспроизводили Ренеевскую методику и получали сплавы, содержащие Co, Ni, Fe, Mn, с неконтролируемой формой монолитов и пористой структурой. Данные катализаторы использовали в реакциях полного окисления.

Для контролируемого СВС синтеза с целью приготовления сотовых и гранулированных структур в работах [73, 74] авторы использовали более сложные композиции, включающие как смеси металлов с алюминием, так и соли, оксиды алюминия и магния. Полученные сотовые структуры были малоактивны, что потребовало дополнительной стадии нанесения активного компонента. Меднохромовые гранулы отличались большей активностью в полном окислении метана и высокой пористостью, но недостаточной прочностью, не превышавшей 2.3 МПа [73].

Для получаемых сплавлением Fe-Cu-Al систем дополнительно использовали размол, мягкое выщелачивание и прокаливание на воздухе с целью приготовления катализаторов паровой конверсии метанола [77, 78]. Данные стадии позволили не только увеличить удельную поверхность

катализаторов, но и существенно увеличить число оборотов по сравнению с традиционным никелем Ренея [77]. Более поздние исследования выявили наличие тонкого эпитаксиального оксидного слоя в виде смешанной железомедной шпинели, восстановление которой приводит к формированию активной высокодисперсной меди [78]. Также было установлено, что активность меди изменяется немонотонно в зависимости от ее дисперсности [77].

В работах [70–72] были использованы интерметаллиды, получаемые методом СВС (без выщелачивания), в каталитической реакции углекислотного риформинга. Данные системы характеризовались очень низкой удельной поверхностью, неопределенностью текстурных свойств, неконтролируемой формой и прочностью. Синтез образцов состоял из нескольких стадий, включающих в себя самовоспламеняющийся и взрывной синтезы. Испытания проводились при разных температурах. После 24 часов испытаний было установлено, что с увеличением температуры возрастает конверсия, достигая максимума в 79 % при 900°C. Удельная поверхность при этом уменьшалась с 1.2 м²/г до 1.1 м²/г при 600°C и до 0.6 м²/г при 900°C. Добавление 5 масс. % молибдена увеличивало конверсию до 99% при 900°C и увеличило удельную поверхность до 1.3 м²/г, которая снижается до 0.8 м²/г после испытаний. По данным РФА в ходе испытаний происходило разрушение фазы интерметаллида Ni₃Al и спекание никеля.

В статье [71] рассматривались бинарные Fe-Al системы, синтезированные методом СВС. Была синтезирована серия образцов с различным количеством добавленного алюминия (0-15%). По данным РФА полученные образцы состояли из фаз α-Fe и интерметаллида Fe₃Al, причем содержание последнего возрастало с увеличением массовой доли алюминия. Для определения каталитической активности вышеперечисленных образцов использовалась реакция углекислотной конверсии метана. Согласно приведенным результатам, наиболее высокую активность в данной реакции показал образец с содержанием 13.4 масс. % алюминия. Фазовый анализ

образцов после проведения испытаний выявил существенное зауглероживание образцов и распад фазы интерметаллида Fe_3Al . Данные об удельной поверхности представлены не были.

Все системы, полученные из порошкообразных предшественников, которые были описаны выше, представляют собой порошки различного фракционного состава, практическое использование которых затруднено. Изготовление из них каких-либо полноразмерных объектов (гранул, колец, блоков сотовой структуры) требует дополнительных сложных технологических стадий синтеза с потерей значительной части их каталитических свойств. Порошкообразный характер систем не позволяет оценить такие их свойства как механическая прочность, теплопроводность, характер и доля макро- и ультрамакропор размером до десятков микрон, определяющих диффузионную проницаемость монолитов, что является принципиально важным в практическом гетерогенном катализе.

1.3.2. Синтез пористых керамометаллов из порошкообразных Me-Al сплавов

В последние годы был разработан метод синтеза монолитных пористых керамометаллов из порошкообразных Me-Al сплавов [79]. Этот метод позволяет получать керамометаллы из порошкообразных предшественников, представляющих собой сплавы, синтезированные методом механохимической активации из порошков металлов 4 периода с порошком алюминия.

Схема синтеза керамометаллов представлена на Рис. 1.

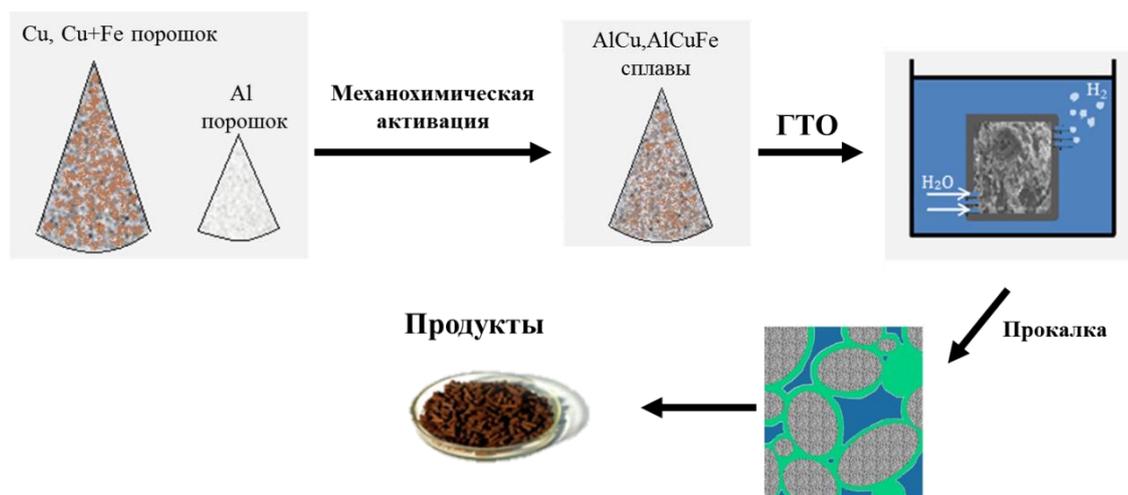


Рис. 1. Схема синтеза керамометаллов на основе Cu-Al сплавов.

Синтез керамометаллов включает механохимическую обработку смесей порошков металлов с алюминием, засыпку полученного предшественника в специальные формы, гидротермальную обработку формы с порошком с последующей выгрузкой цементированного в монолит продукта, сушку и прокаливание [79].

Впервые таким способом были получены CrAlO/CrAl и FeAlO/FeAl керамометаллы [69, 80]. Примером перспективных материалов для катализаторов и носителей могут служить CrAl керамометаллы [69, 81]. Они представляют собой металлические частицы, состоящие из сплавов хрома и алюминия, окруженные оксидной оболочкой из смешанных оксидов, объединяющих частицы в единый пористый композит (Рис. 2).

Удельная поверхность полученных материалов изменялась в пределах 0.6-1.9 м²/г, прочность – 4.2-22.6 МПа. Общий объем пор был не очень велик и составлял 0.1-0.3 см³/г, однако доля макропор размером от одного до десятков мкм достигала 87-98 % [69, 79]. Данный керамометалл использовали в качестве носителя для катализатора парциального окисления метана в синтез-газ. Большое количество металлических частиц в керамометалле обеспечило снижение градиента температуры по слою

катализатора и более высокую селективность по синтез-газу по сравнению с традиционным оксидным носителем на основе корунда [69].

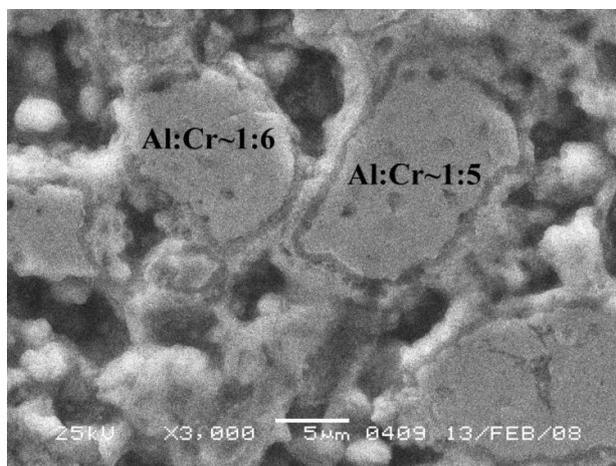


Рис. 2. Микроструктура Cr-Al керамометалла по данным РЭМ [81].

Подобные исследования проводились и для FeAlO/FeAl керамометаллов [80]. Удельная поверхность полученных образцов была в диапазоне 0.34-0.44 м²/г, что существенно ниже, чем у композитов с хромом. Помимо удельной поверхности, была меньше и пористость образцов (15-25 %). Однако прочность образцов оказалась существенно выше (60-130 МПа) [80].

Также проводились исследования, направленные на увеличение мезопористой компоненты вышеописанных Fe-Al систем с помощью модифицирования продуктами термохимической активации гидраргиллита [79, 82]. Для этого использовался модифицированный активированный гидраргиллит разного происхождения (ТХА и ЦТА). Данные об удельной поверхности свидетельствуют о том, что добавление гидраргиллита, вне зависимости от природы, существенно увеличивает удельную поверхность образца (от 0.4 м²/г для Fe-Al керамометалла без добавок, до 30 м²/г). При этом общий объем пор возрос с 0.3 (без добавок) до 2.2 см³/г (40 % ТХА). Мезопористая структура выросла с 0.04 до 0.09 см³/г. Объем макропор возрос с 0 до 0.12 см³/г, что уменьшает внутреннее диффузионное торможение этих

катализаторов при их использовании в гранулированной форме. Однако, такое изменение пористой структуры негативно сказывается на прочности образцов, которая снижается с 65 до 15 МПа. Следует отметить, что, несмотря на такое падение прочности, этот показатель все равно остается сопоставимым с показателями лучших традиционных оксидных гранулированных катализаторов [83].

Авторы в работе [79] изучали разные керамометаллы на основе нескольких металл-алюминиевых систем, в том числе влияние добавления ЦТА на их свойства. Было установлено, что добавление ЦТА существенно увеличивает удельную поверхность образцов с почти нулевой при отсутствии добавок до 35 м²/г при 50 % ЦТА, прочность при этом падает с 66 до 10 МПа. Важно так же отметить, что керамометаллы имеют достаточно высокую плотность (3-4 г/см³), что обеспечивает высокую активность в расчете на единицу объема катализатора.

В рамках работы [82] проводились испытания полученных массивных композитов в реакции окисления метана. Авторы установили, что увеличение содержания ТХА приводит к существенному увеличению конверсии, которая возрастает с 10 (без добавления ТХА) до 28 % (50 % ТХА) при температуре 500°С, и с 42 (без добавления ТХА) до 98 % (50 % ТХА) при температуре 750°С. С целью увеличения активности катализаторов в описанные выше образцы вводился оксид меди методом пропитки (до 2 % вес.). Активность полученных катализаторов была сопоставима с активностью традиционных керамических катализаторов, которые при этом имеют существенно меньшую прочность (1-2.3 МПа).

Катализаторы на основе медь-алюминиевых систем ранее не синтезировались, и, исходя из описанных выше каталитических свойств керамометаллов, представляют интерес ввиду высокой каталитической активности меди. Также важно отметить, что они могут оказаться весьма эффективными в реакции паровой конверсии СО, как аналог существующих катализаторов низкотемпературной паровой конверсии. Комбинирование

медь-алюминиевых систем с железом в свою очередь может привести к увеличению их прочности и термостабильности.

1.3.3. Синтез порошкообразных сплавов Al-Cu-(Fe) как предшественников для керамометаллов методом МА

Важным этапом синтеза керамометаллов является синтез их предшественников – сплавов меди и железа с алюминием. В нашем случае это порошкообразные медно-алюминиевый и железо-медь-алюминиевый сплавы следующего состава: Al 13 вес. % Cu 87 вес. % (атомное соотношение - $\text{Al}_{26}\text{Cu}_{74}$); Al 20 вес. %, Cu 56 вес. %, Fe 24 вес. % (атомное соотношение - $\text{Al}_{36}\text{Cu}_{43}\text{Fe}_{21}$). Данные составы были выбраны на основании литературных данных по оптимальному составу предшественников для Fe и Cu керамометаллов, а также данных по катионному составу соответствующих оксидных катализаторов [77, 78]. Они могут включать интерметаллиды различной структуры и состава. Выбор данной стехиометрии объясняется тем, что алюминий выступает в качестве связующего агента при синтезе керамометаллов и не обладает каталитическими свойствами. Также использование большого количества алюминия приводит к образованию локальных перегревов при проведении механохимического сплавления, что негативно отражается на свойствах керамометаллов. Для тройных систем также использовалось меньшее количество алюминия относительно приведенных литературных данных, но с сохранением отношения меди к железу.

Интерметаллиды – соединения металлов с металлической и не металлической связью. Если связь 2-х металлов только металлическая, то их можно назвать еще и сплавами. Все интерметаллиды разделены на 2 группы: 1) соединения переменного состава, т.е. соединения, существующие в сравнительно широкой области концентраций в виде твердого раствора; 2) соединения со строго стехиометрическими соотношениями концентраций их компонентов. К ним относятся интерметаллиды типа AB, A_3B , AB_3 , A_2B и др.

Эти две группы соединений различаются структурой. В первой группе устанавливается случайный порядок расположения компонентов, а во второй группе – максимальное упорядочение атомов в кристаллической решетке. Отличие интерметаллида от твердого раствора в том, что у интерметаллида строго определенное стехиометрическое соотношение элементов. При структурной схожести твердых растворов и интерметаллических соединений возможно разупорядочение интерметаллидов с расширением концентрационных границ твердых растворов. Образование интерметаллидов при взаимодействии с алюминием было подтверждено для железа [84], никеля [85, 86], титана [87, 88] и других металлов.

На Рис. 3 представлена наиболее вероятная диаграмма состояния медь-алюминиевой системы, построенная на основании критической оценки результатов различных работ [89].

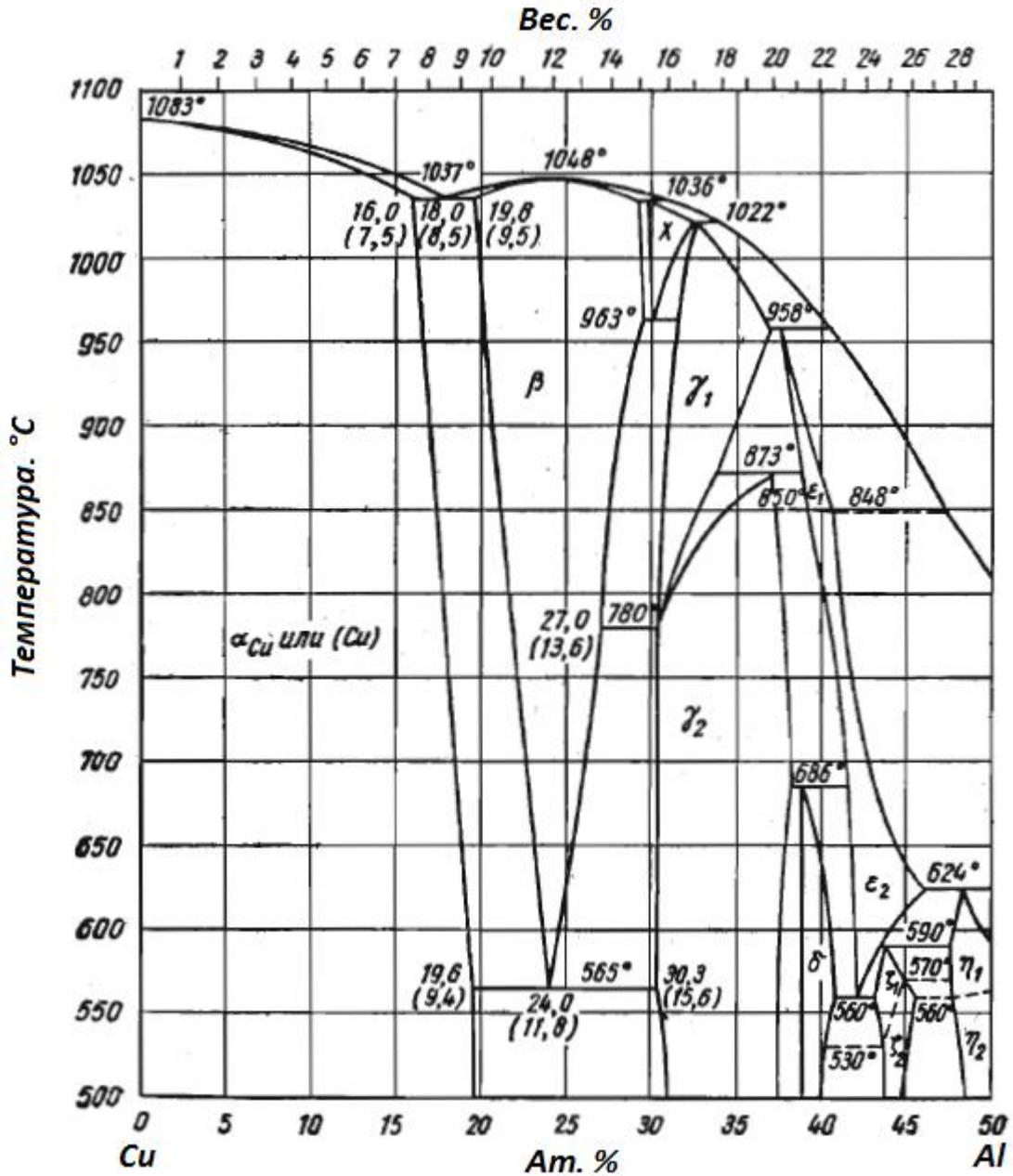


Рис. 3 Фазовая диаграмма Al-Cu в интервале 0-50 ат. % Al [89].

Как видно из Рис. 3, в интервале 0-34 ат. % (0-18 вес. %) Al в зависимости от температуры образуются различные фазы. При 1036°C образуется фаза χ (структура не описана). При 963°C фаза χ распадается на β - и γ_1 -фазы. Точка эвтектики соответствует 15.4 масс. % Al. При 780°C γ_1 -фаза распадается по эвтектоидной реакции на β и γ_2 -фазы. При 873°C по перитектоидной реакции образуется γ_1 -фаза [90, 91].

Фаза α представляет собой твердый раствор алюминия в меди, она имеет г.ц.к. решетку, аналогичную решетке чистой меди, период которой увеличивается с повышением содержания алюминия. Фаза β имеет о.ц.к. решетку типа A2 с $a=8.704 \text{ \AA}$ при 600° C . Фаза γ_1 - твердый раствор на основе соединения Cu_3Al_4 , существует в интервале концентраций 16.0-18.8 масс. % Al и имеет моноклинную решетку со 102 атомами в элементарной ячейке. Фаза γ_2 изоструктурна с γ -латунью и в интервале составов (31.3-35.3 ат. % Al) представляет собой кубическую фазу Al_4Cu_9 [89–91]. Важно также отметить фазу θ - Al_2Cu , которая имеет структуру типа C16, и образуется при содержании алюминия 67.2 ат. % Al [89, 92]. Несмотря на столь высокое содержание алюминия в данной фазе, было подтверждено ее образование при проведении механохимического сплавления в составах с низким содержанием алюминия. Подробно эта информация будет рассмотрена ниже.

Фазовая диаграмма для тройной Al-Cu-Fe системы является достаточно сложной. Наиболее подробно представлена информация для систем с избытком алюминия. В Табл. 3 на основе данных различных работ представлены основные сведения о фазах, встречающихся в системе состава близкого к $\text{Al}_{36}\text{Cu}_{43}\text{Fe}_{21}$ [93–100].

Из Табл. 3 следует, что в системах подобного состава отсутствуют интерметаллиды с определенной стехиометрией, содержащие одновременно алюминий, медь и железо, за исключением твердых растворов переменного состава. В целом, фазовые диаграммы характеризуют равновесное состояние сплавов. Это не всегда применимо для систем, получаемых неравновесным методом механохимического сплавления. Кроме того, стандартное сплавление не является возможным решением для получения требуемых сплавов, так как для проведения гидротермального синтеза требуются дисперсные порошки металлов.

Таблица 3. Основные фазы, встречающиеся в тройных Al-Cu-Fe системах

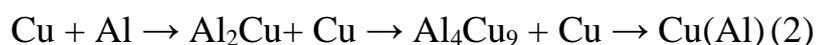
Фаза	Формула	Структура
η	AlCu	Орторомбическая, связанная с типом δ -Ni ₂ Al ₃
τ	AlCu(Fe)	-
θ	Al ₂ Cu	Тетрагональная
λ	Al ₇ Fe ₂	Орторомбическая
λ_1, λ_2	Al ₃ Fe	С некоторым содержанием растворенной Cu
λ	Al ₁₃ Fe ₄	Моноклинная
μ	Al ₅ Fe ₂	Моноклинная
β_1	AlFe ₃	Кубическая объемноцентрированная
β	Al ₅ (Cu,Fe) ₅ , AlFe(Cu)	Кубическая (CsCl типа)

Эта проблема была решена за счет использования предварительной механохимической активации (сплавления) алюминия с порошкообразными металлами [101–104]. В результате происходят структурные и химические изменения на микро-, нано- и на атомном уровне исходного материала. Получаемые из таких порошков керамометаллы отличаются высокой прочностью и устойчивостью к высокотемпературному окислению.

Механохимическая обработка приводит к увеличению дисперсности частиц, и как следствие этого, их поверхности, формированию метастабильных фаз, некоторые из которых могут быть активными, а также к образованию дефектов, потенциально являющихся активными центрами каталитических реакций [105]. В ходе механохимической активации происходит существенное изменение формы и размера исходных частиц металлов ввиду многократной деформации, что может привести к формированию твердых растворов и интерметаллических фаз [106].

Твердофазные процессы, проходящие в ходе механохимической активации в шаровой мельнице достаточно широко освещены в работе [101]. В данной работе изучалась смесь с содержанием 25 вес. % Al. Данные СЭМ продемонстрировали образование частиц слоистой микроструктуры (после 5.5 часов пребывания в мельнице), которые в дальнейшем уменьшаются и становятся более однородными (90 часов). Согласно РФА, в состав смесей входили четыре фазы: интерметаллиды состава θ -Al₂Cu и γ_1 -Al₄Cu₉, а также твердые растворы Al(Cu) и Cu(Al). Изначально в образцах преобладали распределенные по слоям частиц твердые растворы, содержание которых с увеличением времени нелинейно уменьшалось, уступая интерметаллиду Al₄Cu₉. После 90 часов мехактивации была обнаружена фаза Al₂Cu. Авторы отмечают, что, исходя из фазовой диаграммы, образцы должны были иметь в своем составе фазы Al₂Cu и Al(Cu). Авторы объяснили преобладание неравновесного интерметаллида Al₄Cu₉ влиянием механического воздействия при отсутствии термического.

Для смесей с большим содержанием алюминия в ходе МА помимо аморфного твердого раствора было подтверждено образование интерметаллида Al₄Cu₉ [107, 108]. В обеих работах применялись смеси с содержанием алюминия от 33 до 70 ат. %. В [109] для смеси, содержащей 15 ат. Al %, с увеличением времени МА от 2 до 70 час методом ЯМР наблюдали плавный переход от металлического алюминия к пересыщенному твердому раствору алюминия в меди (полоса алюминия ~ 1000 м.д.). Обычно эксперименты по МА проводили в атмосфере инертного газа. Авторы в работе [110] установили следующую схему превращений, происходящих в Al-Cu системе с содержанием 14 ат. % Al при увеличении времени мехактивации:



То есть, несмотря на избыток меди в исходной смеси, твердофазная реакция протекает через первичное образование продуктов с избытком алюминия.

Приведенные примеры механохимического сплавления характерны для низкоэнергетических мельниц, поэтому описанные процессы имеют характерные времена десятков часов. Это затрудняет использование механохимического сплавления для синтеза катализаторов. Более перспективны высокоэнергетические мельницы, позволяющие снизить время сплавления почти на порядок. Механохимический синтез соединений Cu и Al в высокоэнергетических мельницах позволяет получать раствор алюминия в меди с содержанием алюминия, существенно превышающим концентрации, характерные для равновесных твердых растворов [111–113]. Так, механохимическая обработка на планетарной мельнице типа АГО на воздухе для смеси, содержащей 11 вес. % алюминия, приводила к образованию твердых растворов и изменению параметра металлической меди от ~ 0.363 нм до 0.367 нм при увеличении времени МА от ~ 3 до 30 минут [111].

Процессам, происходящим при механохимической активации Al-Cu-Fe систем, также уделялось внимание. Эти системы вызывали интерес в качестве исходного материала для формирования квазикристаллических фаз [114], поэтому эксперименты проводили при избыточном содержании алюминия в исходных смесях.

В работе [115] рассматривалась система состава $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$. Данная работа была ориентирована на изучение твердофазных процессов, происходящих при различной методике механохимической активации. В первом случае проводилась активация смеси металлических порошков вышеуказанного состава, а во втором - предварительная активация смеси Al и Fe в соотношении 3:1 (с целью сформировать фазу Al_3Fe) с последующим добавлением оставшегося алюминия и меди и повторная активация. Основным методом анализа служил РФА. В первом случае было обнаружено преобладание фаз $\beta-Al(Cu,Fe)$, Al и Al_2Cu на ранней стадии (после 10 часов активации). С увеличением времени мехактивации (40 часов МА), содержание этих фаз уменьшалось, а содержание икосаэдрической квазикристаллической фазы увеличивалось. Во втором случае, при

механохимической активации алюминия с железом, была зарегистрирована фаза Al_5Fe_2 вместо Al_3Fe , как отметили авторы. После добавления оставшегося алюминия и меди было зарегистрировано образование фазы $\beta\text{-Al}(\text{Cu},\text{Fe})$.

Авторами работы [116] изучались процессы механохимического сплавления смеси состава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$. После пяти часов мехактивации образец представлял собой смесь, состоящую из фаз Al_2Cu , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Также существует ряд работ, посвященных системам схожего состава [117, 118].

Все вышеперечисленные работы были направлены на изучение твердофазных процессов, происходящих в составах при длительной механохимической активации, для систем с избытком алюминия. Это ставит отдельной задачей исследование твердофазных процессов при механохимическом сплавлении смеси с избытком меди состава $\text{Al}_{36}\text{Cu}_{43}\text{Fe}_{21}$, поскольку системы с малым содержанием алюминия ранее не рассматривались.

1.4. Заключение к обзору литературы

Реакция паровой конверсии CO имеет большое значение в промышленных процессах получения водорода, особенно с учетом интенсивно развивающихся технологий топливных элементов. Однако, несмотря на то, что этот процесс используется в промышленности уже длительное время, исследования, направленные на поиск новых или улучшение уже существующих катализаторов, все еще остаются актуальными. Основной упор в исследованиях делается на развитие удельной поверхности, дисперсности металлической меди. Однако важным фактором является высокая активность катализатора на единицу объема, которую можно обеспечить при высокой насыпной плотности катализатора. Кроме того, нужно учитывать внутридиффузионное торможение для гранулированных форм катализаторов. Важным фактором является и

теплопроводность катализатора, поскольку процесс паровой конверсии СО является экзотермическим.

Керамометаллы, как катализаторы, теоретически могут соответствовать всем вышеперечисленным критериям. В литературе представлен ряд процессов, в которых керамометаллы достаточно хорошо себя зарекомендовали: сжигание топлив, парциальное окисление метана в синтез-газ, синтез Фишера-Тропша и др. Их отличает развитая макропористая структура с порами до 10 мкм. При этом сохраняется достаточно высокая прочность. Большое количество металлических частиц обеспечивает более высокую теплопроводность, чем у обычной пористой оксидной керамики. Однако для паровой конверсии СО керамометаллы не использовались, хотя керамометаллы, содержащие металлическую медь, могут представлять интерес в качестве катализаторов для проведения низкотемпературной конверсии СО. Другой проблемой является отсутствие отработанной методики синтеза керамометаллов подобного состава.

Предшественниками для керамометаллических катализаторов, содержащих медь и железо, могут служить порошкообразные сплавы алюминия с соответствующими металлами. Ввиду особенностей синтеза, наиболее эффективным методом их приготовления является механохимическое сплавление. К сожалению, литературные сведения о происходящих твердофазных процессах для систем на основе Cu-Al сплавов практически не представлены. Для тройных Al-Cu-Fe систем в литературе представлена информация по сплавам с избытком алюминия. Это ставит дополнительной задачей изучение твердофазных процессов протекающих в ходе МА для системы с малым содержанием алюминия.

Также отсутствует детальная информация о твердофазных процессах, протекающих при использовании высокоэнергетических мельниц. Во всех работах описываются результаты с достаточно длительным временем механохимического сплавления. Это означает, что необходимо не только изучить возможность использования таких систем в качестве катализаторов,

но и выяснить, как влияет механохимическая активация на фазовый состав получаемых предшественников, какие в ходе ее твердофазные процессы протекают, и как влияет все вышеперечисленное на характеристики получаемых керамометаллов.

Из этого следует, что для решения вопроса регулирования свойств катализаторов на основе медь-алюминиевых систем требуется проведение систематических исследований для выявления зависимости их свойств от состава и условий синтеза.

В данной работе выполнена отработка синтеза керамометаллов состава 13 вес. % Al, 87 вес. % Cu (атомное соотношение - $\text{Al}_{26}\text{Cu}_{74}$) и 20 вес. % Al, 56 вес. % Cu, 24 вес. % Fe (атомное соотношение - $\text{Al}_{36}\text{Cu}_{43}\text{Fe}_{21}$), детальное их исследование, синтез керамометаллических катализаторов, испытания в реакции паровой конверсии CO и сопоставление полученных данных с промышленными катализаторами для этой реакции.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез катализаторов

Для приготовления предшественников керамометаллов использовали порошки алюминия (ГОСТ 54990-71), меди (ГОСТ 4960-75) и железа (PANREAC-141901, Испания). Внешний вид частиц представлен на Рис. 4.

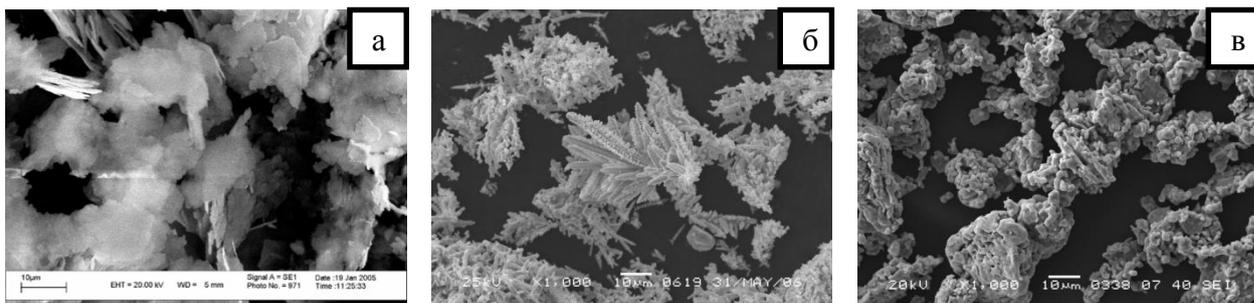


Рис. 4. Внешний вид частиц порошковых металлов, использованных для синтеза предшественников: а – Алюминий; б – Медь; в – Железо.

Как видно из Рис. 4, частицы алюминия представляют собой пластины толщиной несколько мкм и диаметром несколько десятков мкм. Частицы меди имеют дендритную форму, а частицы железа – округлую, рыхлую.

2.1.1. Синтез CuAl керамометаллов

А) Синтез CuAl предшественника.

Порошок металлического алюминия смешивали с порошком металлической меди в весовом соотношении 13:87, соответственно (атомное соотношение 26:74). Затем смесь механохимически активировали в высокоэнергетической шаровой мельнице АПФ. Длительность механохимической активации составила 3, 6, 9 и 12 минут при ускорении 200 м/с². Весовое соотношение шаров к шихте – 200:10. Диаметр шара – 5 мм.

Б) Гидротермальное окисление CuAl предшественника.

Мехактивированный CuAl порошок загружали в пресс-форму из нержавеющей стали, специальная конструкция которой обеспечивала

свободный доступ воды в ее внутренне пространство и отвод газообразных компонентов наружу. Гидротермальное окисление проводили при температуре 100°C в течение 4 часов.

В) Термообработка.

После гидротермального окисления материал сушили на воздухе при 120°C и прокаливали при температуре 550°C в течение 1 часа.

2.1.2. Синтез AlCuFe керамометаллов.

А) Синтез AlCuFe предшественника.

Для приготовления AlCuFe предшественников использовали порошки металлического железа, металлического алюминия и металлической меди в весовом соотношении 24:20:56, соответственно (атомное соотношение 21:36:43). Смесь механохимически активировали в высокоэнергетической шаровой мельнице АПФ. Длительность механохимической активации составила 6, 9 и 12 минут при ускорении 200 м/с². Весовое соотношение шаров к шихте – 200:10. Диаметр шара – 5 мм.

Б) Гидротермальное окисление AlCuFe предшественника.

Мехактивированный AlCuFe порошок загружали в пресс-форму из нержавеющей стали, специальная конструкция которой обеспечивает свободный доступ воды в ее внутренне пространство и отвод газообразных компонентов наружу. Гидротермальное окисление проводилось при температуре 100°C в течение 4 часов.

В) Термообработка.

После гидротермального окисления материал сушили на воздухе при 120°C и прокаливали при температуре 550°C в течение 1 часа.

2.2. Физико-химические методы исследования

2.2.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance оснащенный линейным детектором Lynx-Eye с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Количественный анализ проводился методом Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS (Bruker AXS GmbH). Погрешность измерения составляет 5%. Рентгенограммы были записаны сканированием по точкам в диапазоне углов $2\theta = 15-95^\circ$ с шагом $0,05^\circ$ и временем накопления в каждой точке 3 секунды. Размеры ОКР оценивали по формуле Шерера. Калибровка проводилась по образцу.

2.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Химический анализ образцов методом РФЭС проводили на фотоэлектронном спектрометре SPECS's Surface Nano Analysis GmbH (Германия), оснащенный светочувствительным электронным энергетическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9, рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и рентгеновским источником XR-50M с Al/Ag анодом. Спектрометр также был оснащен ячейкой высокого давления, позволяющей нагревать образцы перед анализом в газообразных смесях при давлении до 0.5 МПа [119]. Спектры основного уровня были получены с использованием монохроматического излучения $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486.74$ эВ) в условиях сверхвысокого вакуума. Калибровку спектров проводили по линии пика Al 2p при 74.5 эВ, соответствующей алюминию в Al_2O_3 . Перед анализом катализаторы обрабатывали в атмосфере кислорода при давлении 0.1 МПа и температуре 270°C в течение 1 часа в ячейке высокого давления. После обработки образцов интенсивность пика C 1s была очень низкой, что не позволяло использовать этот пик для калибровки шкалы энергии связи. Концентрации относительных элементов определяли по интегральным интенсивностям пиков РФЭС с использованием поперечных сечений по

Скофилду [120]. Для детального анализа спектры были установлены на несколько пиков после вычитания фона методом Ширли. Все спектры были проанализированы с использованием программного обеспечения CasaXPS [119]. Форма линии, используемая для спектров Al 2p и Cu 3p, была произведением функций Лоренца и Гаусса [121]. После анализа окисленные образцы катализаторов обрабатывали в атмосфере водорода при давлении 0.1 МПа и температуре 270°C в течение 1 часа, а затем проводили анализ восстановленных катализаторов. Эти данные использовались для оценки поверхностной концентрации меди ($\theta_{Cu} = Cu/(Cu + Al)$) и площади поверхности металлической меди ($S_{Cu} \approx S_{ВЕТ} * \theta_{Cu}$).

2.2.3. Дифференцирующее растворение

Метод дифференцирующего растворения применялся для уточнения стехиометрии фаз керамометаллов, обнаружение которых методом рентгенофазового анализа затруднено. В проточный реактор стехиографа помещали точную навеску пробы вещества, наклеенную на липкую ленту. Реактор находился в водяной бане с программированным нагревом. С помощью двух перистальтических насосов, работающих с разной скоростью, компоненты дифференцирующего растворителя вода и HNO_3 (1:100) по капиллярным трубкам подавались в смеситель. Затем объединенный поток растворителя с постоянной скоростью подавали в реактор, где происходило разделительное растворение анализируемого объекта. Образующийся раствор в течение всего процесса растворения направляли в детектор-анализатор – ИСП-АЭС – прибор PST фирмы BAIRD (США), где происходило измерение концентраций Cu и Al в мкг/мл по спектральным линиям для Cu 327.39 нм; для Al 308.22 нм и для Fe 238.20. До начала процесса растворения вся настройка прибора и его калибровка проводилась по ранее разработанной методике [122–124].

2.2.4. Метод ЯМР

Анализ методом ЯМР проводили на приборе Bruker Avance II 400 МГц (магнитное поле 9.4 Тл). Запись спектров производилась на резонансных частотах ^{27}Al и ^{63}Si в данном поле (104.31 и 106.12 МГц соответственно) Для получения корректной формы линии ^{27}Al ЯМР спектров была применена методика спинового эха с последовательностью импульсов $p1 - \tau - p1 - \tau$. Длительность $\pi/8$ импульса в данной последовательности составляла 0.5 мкс. Задержка между импульсами $\tau - 2$ с. Корректировку химических сдвигов ^{27}Al ЯМР проводили по внешнему эталону $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, сдвиг которого устанавливался на 0 м.д., точность определения положения эталона – 0.5 м.д. Для ^{63}Si спектров использовали такую же методику с длительностью $\pi/6$ импульса $p1 = 0.5$ мкс, задержкой между импульсами – 2 с, разверткой – 5 МГц. Корректировку химических сдвигов ^{63}Si ЯМР проводили по внешнему эталону, в качестве которого выступала медная проволока, значение сдвига – 2396 м.д. , точность определения – 2 м.д. Разложение статистических спектров ^{27}Al ЯМР производили на пики Лоренцевской формы, для спектров ^{63}Si ЯМР – Гауссовой формы для получения лучшего моделирования образцов [109, 125, 126].

2.2.5. Удельная поверхность и истинная плотность

Удельная поверхность определялась из изотерм адсорбции азота при температуре -196°C с использованием прибора ASAP-2400 (Micromeritics instrument). Величину поверхности, общий объем мезопор и их распределение по размеру рассчитывали по методу БЭТ. Величину общего объема пор оценивали по уравнению, используя величины кажущейся (δ) и истинной плотностей (ρ):

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{\rho}$$

Величину пористости (ε) рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = 100\% (1 - \delta / \rho)$$

Истинную плотность определяли по гелию с помощью пикнометра Autopycnometer 1320 (Micrometric instrument).

2.2.6. Электронно-микроскопические исследования

Форму, размеры и микроструктуру предшественников, а также особенности текстуры и микроструктуры керамометаллов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии. Исследования выполняли на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6460SV. Для анализа микроструктуры керамометаллы были предварительно отшлифованы для получения плоского поперечного сечения. Картирование изображений, для получения пространственного распределения элементов проводили на площади 100x100 мкм.

Для более высокого разрешения применяли просвечивающую электронную микроскопию с использованием микроскопов JEM-2010 и JEM-2200FS (JEOL Ltd.). Для картирования использовали энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию с использованием просвечивающего электронного микроскопа по Al K ($E = 1.486$ кэВ) и Cu K ($E = 8.040$ кэВ) излучения. Полуколичественный анализ проводили для областей диаметром до 1 нм. Порошки предварительно диспергировали в этаноле с последующей ультразвуковой обработкой суспензии при 35кГц. Суспензию сушили на молибденовой сетке при 20°C.

2.2.7. Термический анализ

Термический анализ высушенных при 120°C образцов (навеска 100-200 мг) проводили в потоке гелия на дериватографе TG-DSC NETZSCH STA 449C в интервале температур 20-1000°C. Скорость нагрева составляла 10°C/мин. Для интерпретации фазовых превращений использовали дифференциальную термическую (ДТА), термогравиметрическую (ТГ) и дифференциальную термогравиметрическую (ДТГ) кривые.

2.2.8. Механическая прочность

Механическую прочность образцов керамометаллов определяли статическим методом на приборах «Прочномер ПК-1», МПС. Метод заключается в измерении усилия, необходимого для разрушения образца. Изучали прочность образцов в форме таблеток (диаметр ~ 1 см, толщина 2-6 мм) на раздавливание по образующей. Для измерений использовали 10-15 таблеток образца. По полученным данным рассчитывали среднее значение механической прочности в МПа.

2.3. Каталитические свойства

Исследование каталитической активности керамометаллов проводили в реакции паровой конверсии монооксида углерода. Испытания проводили для фракции 0.14-0.25 мм в смеси с аналогичной по размеру фракцией кварца в весовом соотношении 1:1. Ранее проведенные исследования показали, что для фракции такого размера внутридиффузионное торможение отсутствует [8, 17, 41–43], в соответствии с данными других авторов [1–4, 9–12]. Активацию проводили смесью 5% H_2 в гелии, подъем 2 °С/мин до 270 °С, с выдержкой 2 часа при 270 °С. Состав исходной смеси был $CO:H_2O:H_2 = 8:42:50$.

Также проводили испытания для гранул катализатора (внешний вид представлен на Рис. 5) размерами 3.2x3.2x5 мм в специальном однорядном реакторе Темкина [127].



Рис 5. Внешний вид гранул, использованных в испытаниях.

Из-за значительного изменения объемной плотности при близких весах время контакта также значительно изменилось с 0.02 до 0.05 с. Специальными экспериментами по варьированию времени контакта в данном интервале несмотря на варьирование степени превращения константа скорости оставалась постоянной в пределах $\sim 5\%$. Термическая стабильность оценивалась по отношению активности после 20 часов работы при 240°C к изначальной (без перегрева).

Схема установки представлена на Рис. 6 .

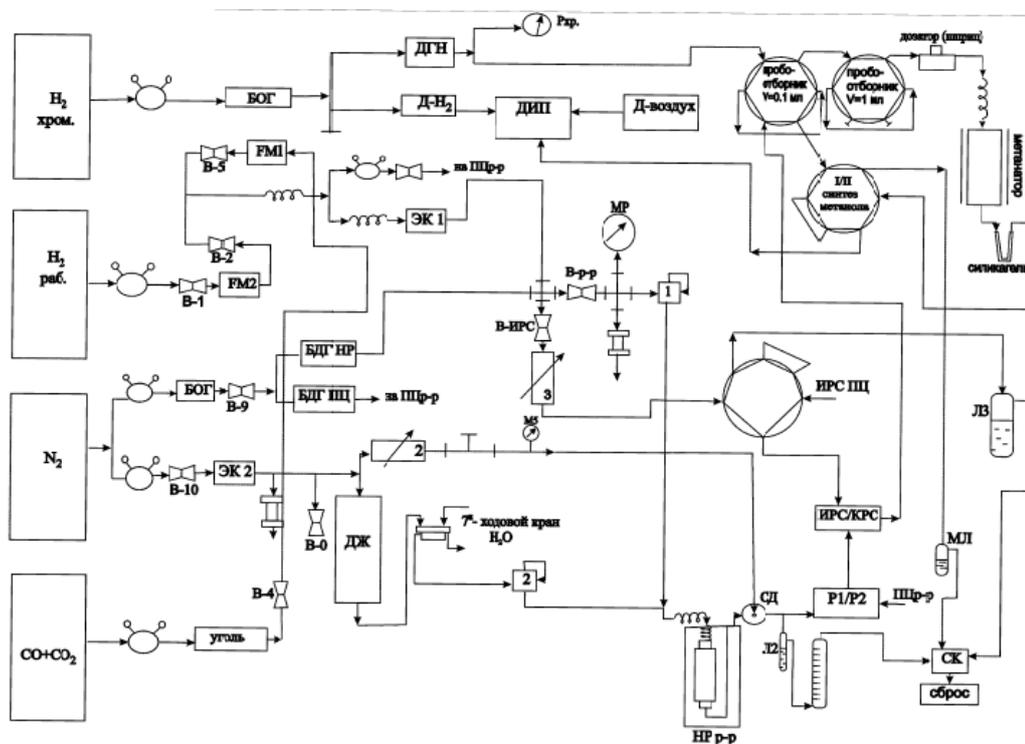


Рис 6. Схема установки испытаний.

Обозначения: БОГ – блок очистки газов, ДГН – дозатор газа носителя, Д- H_2 – дозатор водорода, Д-воздух – дозатор воздуха, Р хр – хроматографический манометр, ДИП – детектор пламенно-ионизационный, БДГ НР – блок дозирования газа на проточный реактор, БДГ ПЦ – блок дозирования газа на проточно-циркуляционный реактор, НР – проточный реактор, ПЦ – проточно-циркуляционный реактор, ЭК – электроклапан, ДЖ – дозатор жидкости, ЦН – циркуляционный насос, Ф – фильтр, СК – сбор конденсата, Л – ловушка, МЛ – малая ловушка, ИРС – исходная реакционная смесь, КРС – конечная реакционная смесь, В - вентильзапорный

Каталитическую активность оценивали в диапазоне 160-240°C по конверсии CO, а также по константам скорости для реактора идеального вытеснения с учетом обратимости реакции.

Обозначения для вычислений:

K – константа равновесия реакции;

W – скорость реакции, $\text{см}^3(\text{н. усл.})/\text{г с}$;

k – константа скорости реакции, с^{-1} ;

c – концентрация компонента в газовой смеси, выходящей из системы, мольная доля (объемная доля);

c^0 – начальная концентрация компонента в газовой смеси, включающей водяной пар;

x – степень превращения;

ρ – кажущаяся (насыпная) плотность катализатора, $\text{г}/\text{см}^3$;

g – вес катализатора, г;

v – объем катализатора, см^3 ;

V_0 – объемная скорость газовой смеси (включая водяной пар), входящий в систему, приведенная к нормальным условиям ($P=1$ атм, $T=273$ К), $\text{см}^3/\text{с}$;

V – объемная скорость газовой смеси (включая водяной пар), входящий в систему, приведенная к реакционным условиям, $\text{см}^3/\text{с}$;

t – время контакта, с;

P – давление в системе, атм;

$P_0 = 1$ атм;

T – температура в системе, К;

$T_0 = 273$ К;

m – масса навески, г;

S – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$;

Формулы и уравнения

1. Время контакта:

$$t = \frac{v}{V}, \text{ с}$$

2. Степень превращения оксида углерода:

$$x = 1 - \frac{c_{co}}{c_{co}^o}$$

Константа скорости, находимая при использовании проточной системы (реактора идеального вытеснения) без учета обратимости реакции:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} = -\frac{V_{\text{пот}} \ln(1-x)}{V_{\text{кат}}}$$

Константа скорости, находимая при использовании проточной системы с учетом обратимости реакции [8, 128]:

$$k = \frac{y}{t}, \text{ с}^{-1},$$

где

$$y = \int_0^x \frac{dx}{(1-x) - \frac{1}{K} \frac{(c_{H_2}^o / c_{co}^o + x)(c_{CO_2}^o / c_{CO}^o + x)}{(c_{H_2O}^o / c_{CO}^o - x)}}$$

Значение y находится приближенным вычислением интеграла, методом трапеций.

Данная константа характеризовала активность на единицу объема катализатора.

Активность катализатора на единицу массы:

$$k_m = \frac{k}{m}$$

Активность катализатора на единицу поверхности

$$k_s = \frac{k}{mS}$$

Глава 3. Влияние стадии механохимической активации на свойства CuAl и AlCuFe порошков

3.1. CuAl порошки

3.1.1. Исследование эволюции фазового состава CuAl предшественников с использованием различных методов

Согласно данным РФА (Рис. 7), мехактивированный CuAl сплав представляет собой гетерогенную систему, в состав которой входят: металлическая медь; интерметаллид Al_4Cu_9 ; твердый раствор алюминия в меди. Присутствие твердого раствора определяли по уширению пиков металлической меди. С увеличением времени мехактивации, концентрация металлической меди уменьшается, оказываясь ниже предела обнаружения в образце, активированном в течение 12 минут, что, в комбинации с вычислениями содержания алюминия в твердом растворе, хорошо согласуется с данными, представленными в работе [111]. Трехминутный образец имеет в своем составе небольшое количество интерметаллида Al_2Cu , что подтверждается в работе [110]. Следует отметить, что в работе [111], где использовалась мельница АГО, наличие интерметаллида Al_2Cu не подтверждалось. Это, вероятно, может быть связано со спецификой такой активации. Фазы с подобной стехиометрией также рассматривались в [129], кроме того, интерметаллид Al_2Cu был обнаружен при мехактивации CuAl смеси с небольшим (менее 2-х процентов) содержанием алюминия [130]. Количественный анализ по данным РФА показал заниженное содержание алюминия (13-37 %) относительно предполагаемого состава (Табл. 4). Это объясняется рентгеноаморфным характером фаз с высоким содержанием алюминия, особенно в трехминутном образце. Высокое содержание неравновесных дефектов в мехактивированных порошковых материалах также приводит к уширению рентгеновских пиков, что подтверждается в работе [111].

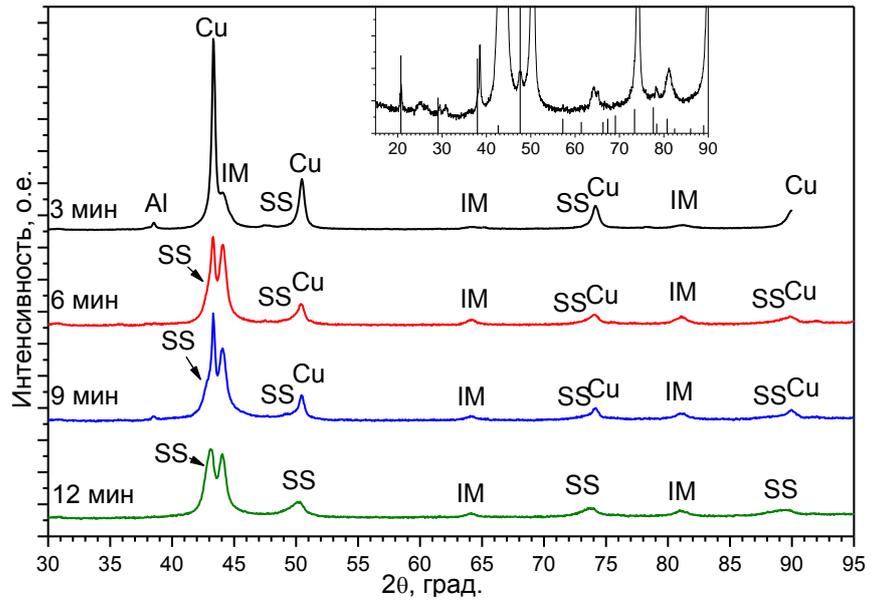


Рис. 7 . Рентгенограммы мехактивированных CuAl образцов. Al – металлический алюминий, Cu – металлическая медь, SS – твердый раствор Al_xCu_{1-x} , IM – интерметаллид Al_4Cu_9 . Верхняя вставка – рентгенограмма образца после 3 мин МА с более высоким разрешением. Вертикальные линии в верхней вставке соответствуют рефлексам интерметаллида Al_2Cu в трехминутном образце.

Таблица 4. Фазовый состав мехактивированных CuAl образцов согласно данным РФА, размер частиц, параметр решетки твердого раствора Al_xCu_{1-x} и содержание алюминия в твердом растворе Al_xCu_{1-x} .

Время мехактивации (мин.)					
Фаза	Параметры	3	6	9	12
Al	Содержание фазы (вес. %)	2%	0%	0%	0%
	Размер частиц (нм)	40	-	-	-
Cu	Содержание фазы (вес. %)	60%	16%	12%	0%
	Размер частиц (нм)	30	37	52	-
Al_xCu_{1-x}	Содержание фазы (вес. %)	0%	23%	24%	48%
	Размер частиц (нм)	-	11	9	11
	Параметр решетки твердого раствора Al_xCu_{1-x} , концентрация Al (x)	-	3.645 Å (x=0.07)	3.648 Å (x=0.08)	3.641 Å (x=0.06)
Al_4Cu_9	Содержание фазы (вес. %)	38%	61%	64%	52%
	Размер частиц (нм)	8	13	10	11
Общее содержание Al (вес.% (отн. % от изначального))		8 % (62 %)	11 % (86 %)	12 % (93 %)	11 % (86 %)

Статистические спин-эхо ^{27}Al ЯМР спектры мехактивированных образцов имеют 5 линий (Рис. 8-9). Металлический алюминий имеет сдвиг 1625 ppm, а линия на 55 ppm соответствует его оксиду. Положения линий Cu_xAl_y определяются по сдвигу Найта [125], обусловленного взаимодействием электронов с магнитным моментом ядра.

Согласно ^{27}Al ЯМР данным (Рис. 8) алюминий в Al_4Cu_9 находится в двух разных состояниях: с химическими сдвигами ~ 980 ppm и ~ 600 ppm. Оставшаяся в спектре ^{27}Al ЯМР линия при ~ 1460 ppm может быть обусловлена наличием нестехиометрической фазы Al_xCu_{1-x} . Видно, что данные ^{27}Al ЯМР хорошо согласуются с результатами РФА, за исключением

обнаруженного в спектрах ^{27}Al ЯМР оксида алюминия. Согласно работе [129], фаза Al_2Cu была обнаружена с использованием ^{63}Cu ЯМР спектров, однако в нашем случае спектры меди содержат только линию металлической меди. Парамагнитная природа CuO , может сделать невозможным обнаружение остальных фаз.

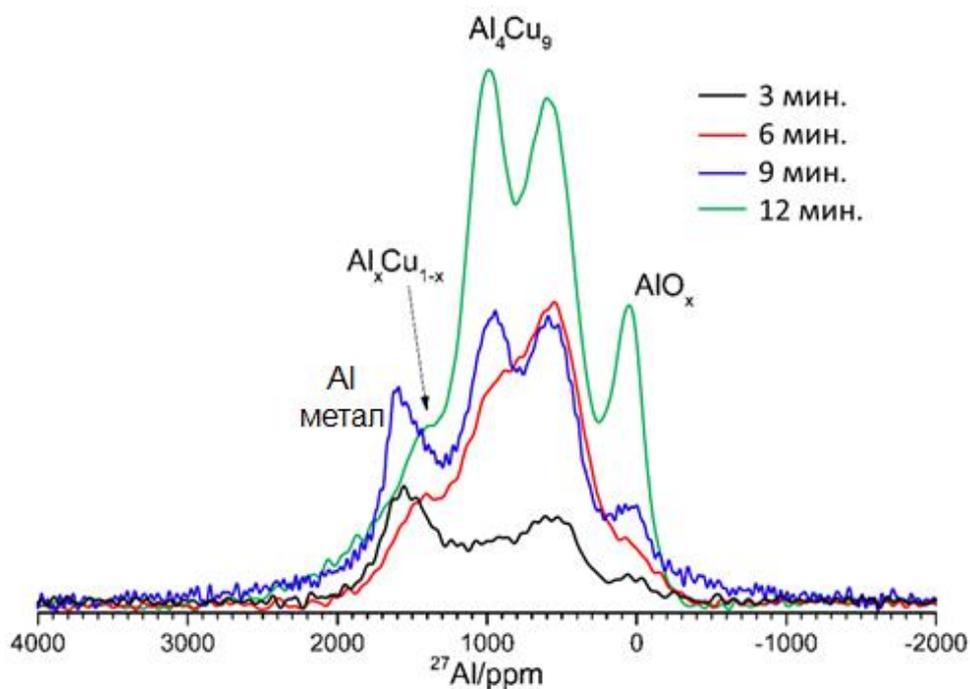


Рис. 8. Спектры ЯМР ^{27}Al мехактивированных CuAl образцов (13 % вес. Al).

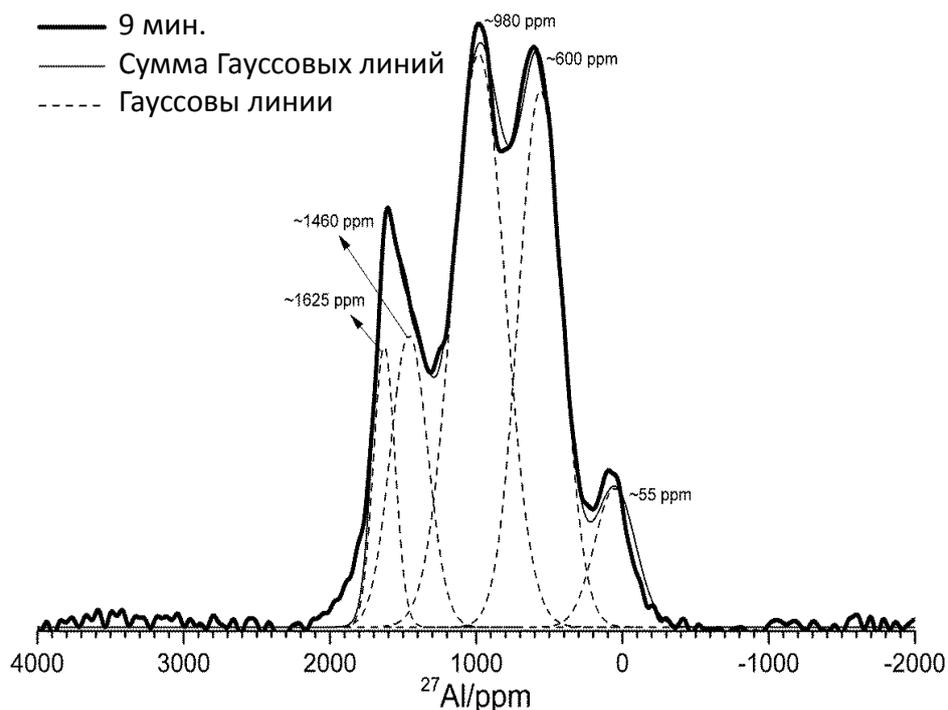


Рис. 9. Спектр ЯМР ^{27}Al мехактивированного CuAl образца (9 мин МА). Жирная сплошная линия – реальный спектр образца. Сплошная линия – сумма Гауссовых линий. Штриховые линии – разложение спектра на Гауссовы линии.

Интересным наблюдением является изменение интегральной интенсивности спектров, вызванное влиянием скин-эффекта. Поверхностный слой - это расстояние, на котором амплитуда волны радиочастоты уменьшается в e раз. Вклад атомов, расположенных под этим слоем, в спектр уменьшается экспоненциально с увеличением расстояния от поверхности. Размер частиц порошков составляет 30-40 мкм. Толщины скин-слоев для Al и Cu составляют 8.2 и 6.5 мкм соответственно. Таким образом, в основном получены сигналы от поверхностных слоев частиц. С увеличением продолжительности мехактивации общая интенсивность спектров возрастает, а резонансный частотный импульс, проникающий внутрь частицы, позволяет получать сигналы от атомов внутри частиц. Спектры ^{27}Al ЯМР представляют собой косвенное свидетельство уменьшения размера частиц порошков, которое наблюдалось в СЭМ (Рис. 10). Наличие скин-эффекта не позволяет

правильно провести анализ баланса массы элементов, содержащихся в различных фазах мехактивированных образцов.

Существенное различие между результатами РФА и ^{27}Al ЯМР заключается в обнаружении в спектрах ^{27}Al ЯМР оксидов алюминия. Отсутствие пиков оксидных фаз в образцах РФА может быть связано с их рентгеноаморфным состоянием. Такие оксиды могут образовываться в результате взаимодействия порошков с кислородом воздуха или с частицами воды при мехактивации [131].

Другим возможным вариантом является твердофазное взаимодействие между оксидами алюминия и меди, который может образовываться в соответствии со следующими реакциями при механохимической активации:



С последующим восстановлением оксида меди алюминием:



Известно, что реакция (4) протекает в ходе механохимической активации, что приводит к образованию металлической меди и ее продуктов взаимодействия с алюминием, таких как Al_4Cu_9 , Al_2Cu и твердого раствора [19-21].

Так же хорошо известно, что частицы алюминиевых порошков, имеющие пластинчатую морфологию, содержат оксид алюминия на поверхности, поэтому сам по себе алюминиевый порошок может быть источником оксида алюминия в механически активированных порошках. Поэтому отклонения от баланса массы алюминия, полученные из данных РФА, могут быть связаны с наличием рентгеноаморфных оксидов алюминия [132–134].

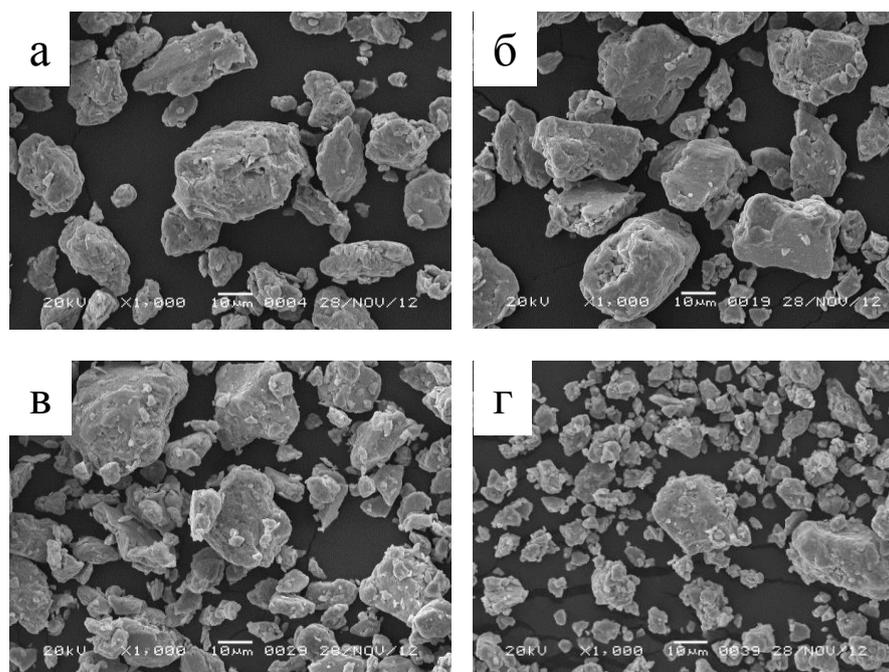


Рис. 10. Морфология частиц мехактивированных CuAl образцов. а – 3 минуты МА, б – 6 минут МА, в – 9 минут МА, г – 12 минут МА.

3.1.2. Изменение фазового состава CuAl предшественников с увеличением времени мехактивации

Метод дифференцирующего растворения выявил фазы, близкие по составу к чистому алюминию, меди и интерметаллиду Al_4Cu_9 , а также нестехиометрическую фазу. Несмотря на то, что нестехиометрическая фаза может быть близка к твердым растворам, это другая фаза, поскольку она включает как кристаллиты твердого раствора, так и фазы, обогащенные алюминием, распределенные между кристаллами твердого раствора (межкристаллитные фазы). Оксиды алюминия и интерметаллид Al_2Cu не были обнаружены этим методом, возможно, из-за их совместного растворения с нестехиометрической фазой или металлической медью. Изменения в содержании фаз мехактивированных смесей приведены в Табл. 4 и Рис. 11, полученные из данных РФА и ДР, соответственно. Содержание интерметаллида, определенное этими двумя методами, является сопоставимым (40-60 вес.%). Этот факт подтверждает применимость метода ДР для фазового анализа в этой системе и других систем аналогичного

состава. Однако более детальное рассмотрение выявляет существенные разногласия между результатами, полученными этими двумя методами. Согласно данным ДР, содержание интерметаллида Al_4Cu_9 является самым высоким в трехминутном образце. Оно постепенно уменьшается с увеличением времени МА от ~ 55 до ~ 45 вес.% (Рис. 11). По данным РФА наблюдается другая тенденция: содержание интерметаллида изменяется немонотонно и проходит через максимум. В отличие от остальных образцов, содержание интерметаллида Al_4Cu_9 в трехминутном образце, по данным РФА, существенно ниже, чем согласно методу ДР. Это несоответствие, вероятно, связано с ограничениями метода РФА при детектировании фаз с определенной кристаллической структурой или многофазной смеси (рентгеноаморфные фазы), соответственно данные представлены в относительных вес. % от суммарной массы всех обнаруженных фаз. По той же причине массовый баланс алюминия не соблюдается. Также возможно, что соотношение между кристаллической и рентгеноаморфными фракциями материала существенно изменяется. В этом случае по данным РФА концентрации некоторых компонентов могут быть завышены. Например, концентрация окристаллизованного интерметаллида по сравнению с концентрациями других окристаллизованных фаз окажется выше, чем концентрация суммы аморфного и окристаллизованного интерметаллида по сравнению с суммами других фаз.

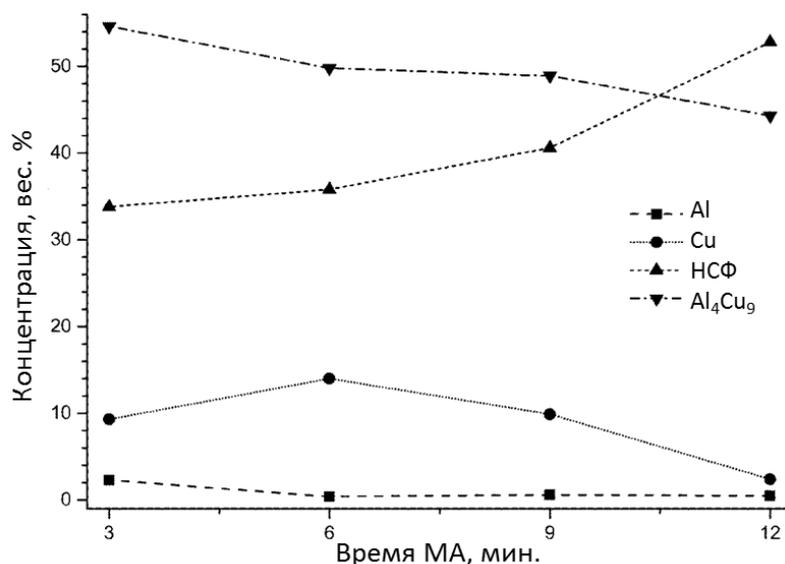


Рис. 11. Изменение фазового состава образцов в зависимости от времени МА предшественника по данным ДР.

Максимум при изменении концентрации меди в шестиминутном образце может быть обусловлен влиянием реакций (3) и (4). Исчезновение металлического алюминия, вызванное его взаимодействием с медью после 6 минут мехактивации, исключает дальнейшее влияние этих реакций. С увеличением времени мехактивации концентрация металлической меди уменьшается в результате твердофазного сплавления.

Наличие фазы Al_2Cu на ранних стадиях, уменьшение содержания интерметаллида Al_4Cu_9 и увеличение содержания нестехиометрической фазы подтверждают ранее представленную схему (2) химического превращения, предложенную в работе [110].

Эта схема осложняется реакциями (3) и (4). Стехиометрия твердых растворов $\text{Cu}(\text{Al})$ не является постоянной при увеличении времени. Кристаллизация аморфных фаз также может способствовать процессу фазового образования в образцах. Кроме того, нельзя исключать влияние примесей в исходных порошках. Другим свидетельством химических реакций, описываемых схемой (2), является наличие экзотермического пика при 172°C и эндотермического пика при 576°C (Рис. 12) на кривых ДТА, что

хорошо согласуется с наблюдениями других исследователей [110]. Эндотермический пик можно объяснить плавлением твердого раствора $\text{Al}(\text{Cu})$, а экзотермический пик - образованием интерметаллида Al_2Cu или Al_4Cu_9 .

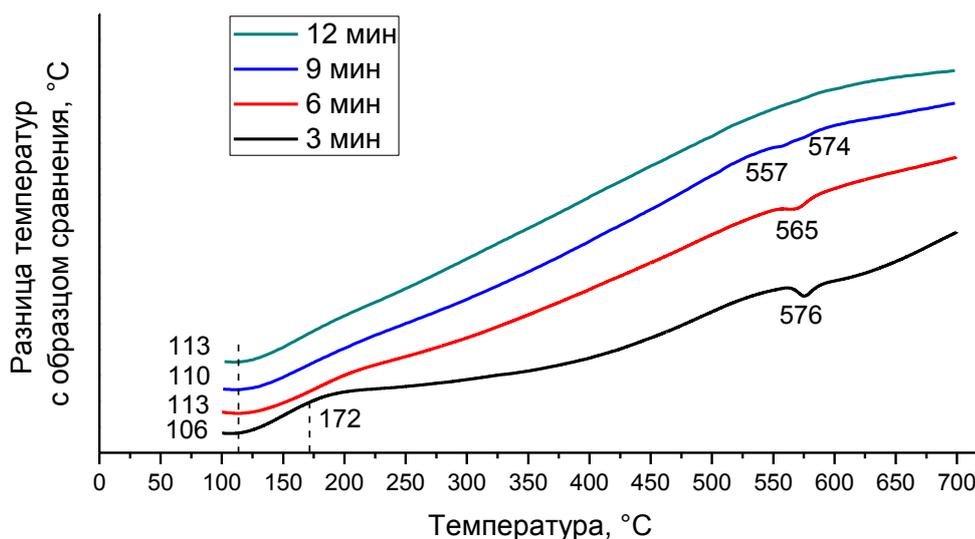


Рис. 12. Кривые ДТА для мехактивированных образцов.

Дополнительным подтверждением образования интерметаллидов перед твердым раствором на ранних стадиях механохимической активации являются результаты РФА, мехактивированных образцов прокаленных 700°C в атмосфере аргона (Рис. 13). В трехминутном образце основной фазой является интерметаллид, в то время как образец после 12 мин. в основном состоит из твердого раствора, что согласуется со схемой (2). Эти результаты также подразумевают, что химические реакции, возникающие при механохимической активации в высокоэнергетических мельницах, могут включать компоненты, которые находятся в рентгеноаморфном состоянии. Эти фазы могут быть обнаружены и изучены только высокочувствительными методами, такими как метод ДР [122, 135, 136]. Считается, что дополнительные пики в данных РФА, отмеченные стрелками (Рис. 13), связаны с двойникованием. Моделирование дифракционных картин

металлического кобальта [137, 138] показывает, что полисинтетическое двойникование вызывает уширение дифракционных пиков с обеих сторон (111) рефлекса. Наличие плоских границ между двойниками подтверждается характеристическими полосами на изображениях ПЭМ (см. Вставку на Рис. 13). Учитывая присутствие железа в мехактивированных порошках, которое может попадать в образец при истирании шаров мельницы (Табл. 5), то предполагается, что отражения в диапазонах $42-43^\circ$ и $45-46^\circ$ связаны с образованием квазикристаллических фаз, которые, как известно, существуют в системе Al-Cu-Fe [77].

Таблица 5. Элементный состав CuAl систем по данным метода АЭС-ИСП

Проба	Массовое содержание элементов		
	Cu	Al	Fe
Cu	100.5±0.5	< Н.П.О.	< Н.П.О.
Al	< Н.П.О.	92.2±0.5	< Н.П.О.
CuAl-3	87.3±0.5	12.7±0.3	0.14±0.02
CuAl-6	87.3±0.5	12.7±0.3	0.10±0.02
CuAl-9	87.3±0.5	12.6±0.3	0.12±0.02
CuAl-12	87.3±0.5	12.6±0.3	0.07±0.02

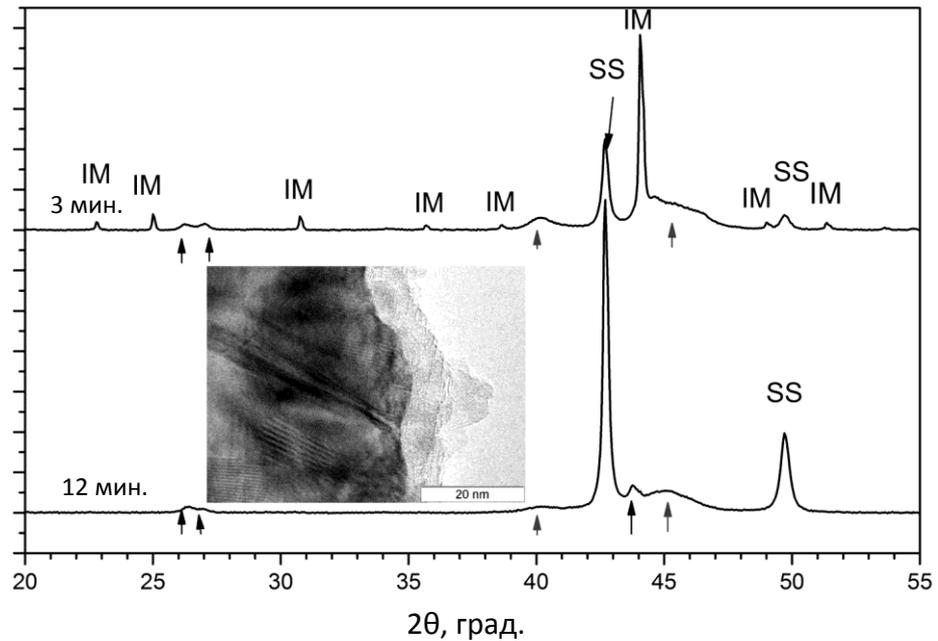


Рис. 13. Рентгенограммы CuAl образцов после мехактивации с последующей прокаткой при 700°C в аргоне. (Cu – металлическая медь, SS – твердый раствор $\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x}$, IM – интерметаллид Al_4Cu_9). Внутри представлен снимок ПЭМ края медной частицы со слоем интерметаллида (образец 12 мин.). Стрелками отмечены линии, связанные с двойникованием.

Эти результаты показывают, что кинетические особенности твердофазных реакций имеют первостепенное значение для формирования фазы при механической активации порошковых CuAl смесей в высокоэнергетических мельницах. Согласно данным работы [110], значительную роль играют локальные концентрации компонентов в гетерогенной системе. Локальные концентрации определяют структурные особенности поверхности Cu/Al. Это является основной причиной преимущественного образования промежуточных продуктов, обогащенных алюминием, на ранних стадиях механической активации смесей с низким весовым содержанием алюминия. В прокатанных и отожженных слоях Cu/Al в диффузионных зонах присутствовали фазы Al_2Cu , CuAl, Al_3Cu_4 и Al_4Cu_9 [139]. С этой точки зрения решающими факторами на ранних этапах мехактивации являются скорость смешивания металлов внутри агломератов

частиц, энергия удара и локальные температуры. Это проявляется в виде взаимосвязи между микроструктурой частиц и их фазовым составом [111]. В наших экспериментах слоистая структура исчезает после 6 мин мехактивации (Рис. 14). Через 9 минут МА частицы приобретают плотную и однородную структуру, а после 12 минут МА образуются частицы с развитой внутренней пористостью. Возможно, что эти пористые агломераты образуются путем повторной агломерации частиц, образующихся при разрыве. Процессам разрушения частиц способствуют повышенная хрупкость твердых растворов Cu(Al) по отношению к металлической меди [110].

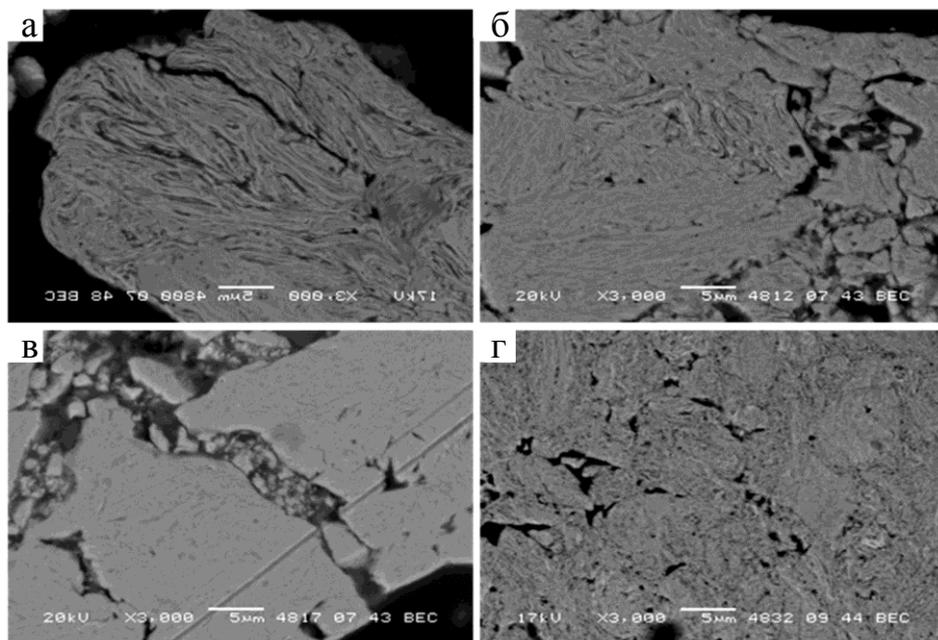


Рис. 14. Снимки СЭМ для шлифов частиц мехактивированных CuAl образцов. а – 3 минуты МА, б – 6 минут МА, в – 9 минут МА, г – 12 минут МА.

Неоднородность продуктов мехактивации и неравномерность распределения элементов обнаруживается даже в порошках, измельченных в течение 12 мин и отожженных в аргоне. На основе изображений HAADF-STEM и элементного картирования (Рис. 15) можно сделать вывод, что

алюминий является основным элементом в подповерхностных областях агломератов толщиной менее 100 нм.

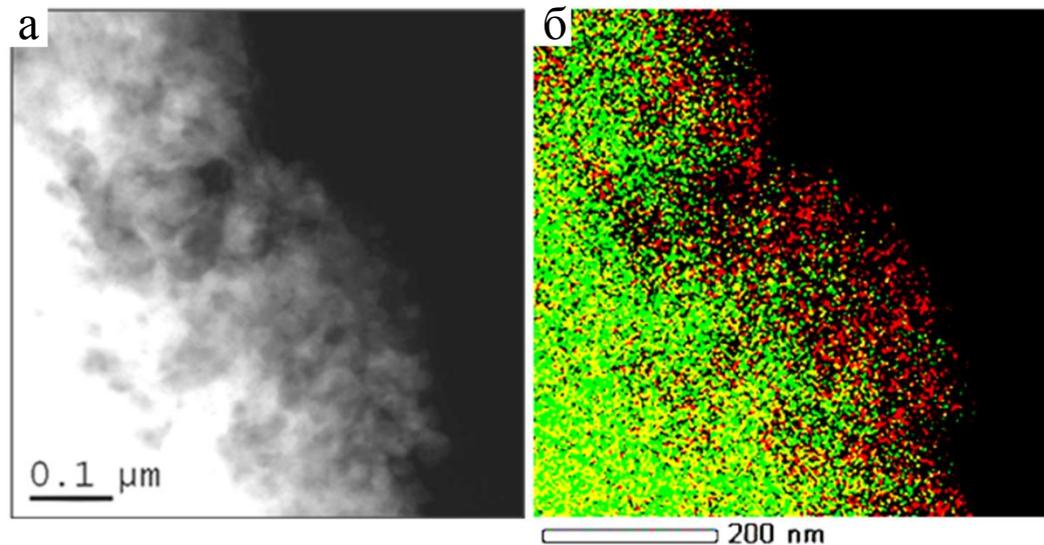


Рис. 15. Результаты энергодисперсионного анализа (а) и элементного картирования (б). Медь отмечена зеленым цветом, алюминия – красным.

Наблюдаемая последовательность химических превращений фаз с высоким содержанием алюминия, в фазы с более низким его содержанием является результатом кинетических факторов реакций, возникающих при активации в высокоэнергетических мельницах. Другим возможным фактором является размер частиц исходных порошков, что, однако, требует дальнейших исследований.

3.1.3. Определение различными аналитическими методами составов твердого раствора Al_xCu_{1-x} и нестехиометрической фазы

Ближайшим аналогом нестехиометрической фазы, найденной методом ДР, является твердый раствор Al_xCu_{1-x} , наблюдаемый методом РФА и подтвержденный ^{27}Al ЯМР. Однако элементные составы этих фаз существенно отличаются друг от друга. Нестехиометрическая фаза, согласно методу ДР, содержит 15-27 ат. % алюминия, в то время как по данным РФА содержание алюминия не превышает 8 ат. % (Табл. 4). Следует также

отметить, что эти два метода дают близкие значения концентрации металлического алюминия. По данным РФА образцы после более длительного времени МА не содержат металлического алюминия. Это указывает на то, что фаза, богатая алюминием, присутствует в рентгеноаморфном состоянии.

Наиболее вероятной причиной этого расхождения является наличие фазы, обогащенной алюминием, между кристаллитами фаз, обнаруженных РФА. Ранее такие фазы наблюдались в мехактивированных смесях Al-Fe [140] и Al-Cr [81]. Структурно эти фазы могут существовать как плоские межкристаллитные слои, а не трехмерные зерна, что делает их рентгеноаморфными. Однако такие фазы можно обнаружить другими способами. При использовании метода ДР они растворяются вместе с зернами кристаллических фаз и влияют на общий элементный состав анализируемых растворов.

Присутствие фаз с высоким содержанием алюминия между кристаллитами твердого раствора или интерметаллида было подтверждено данными ПЭМ (Рис. 16-17, Табл. 6). Снимок ПЭМ края агломерата частиц (образец измельчали в течение 12 мин и прокаливали) демонстрирует наночастицы размером 10 нм, отличающиеся по плотности (Рис. 16).

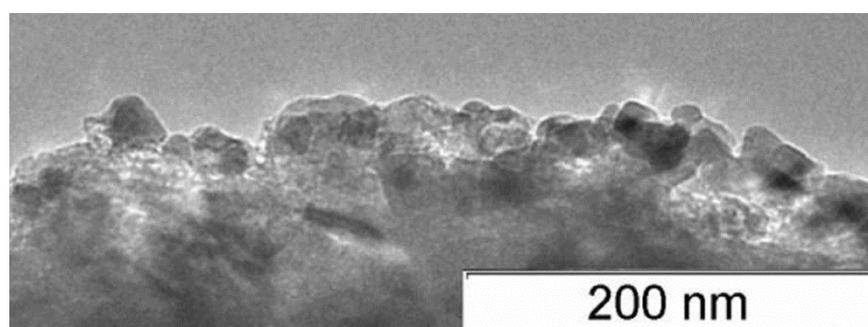


Рис. 16. Снимок ПЭМ границы агломерата частиц (Образец 12 мин.).

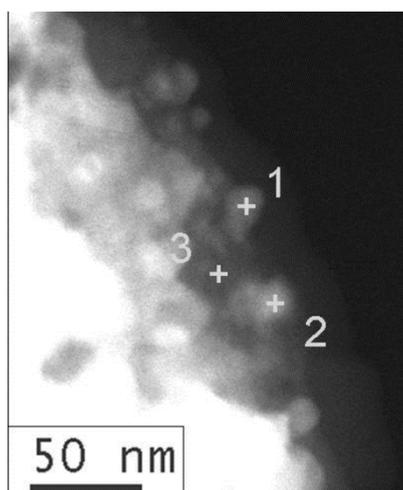


Рис. 17. Область проведения энергодисперсионного анализа с обозначением точек, в которых проводился элементный анализ.

Таблица 6. Атомные проценты Al и Cu в точке, отвеченной на Рис. 17.

Положение	Al	Cu
1	21.16	78.84
2	13.10	86.90
3	92.41	7.59

На Рис. 17 показано изображение HAADF-STEM композитной частицы с позициями точек, проанализированных для их элементного состава. Анализируемые точки соответствуют кристаллитам разной плотности. Элементный состав, показанный в Табл. 6, отличается от результатов, полученных по данным РФА. Это может быть связано с частичной суперпозицией наночастиц в плоскости изображения по данным энергодисперсионного анализа. Однако эти результаты однозначно подтверждают наличие областей с высоким содержанием алюминия в агломератах частиц даже после прокали. При взаимодействии частиц с этими фазами, метод ДР будет обнаруживать избыток алюминия относительно концентраций, вычисленных с использованием РФА и изменений параметра решетки (Рис. 18).

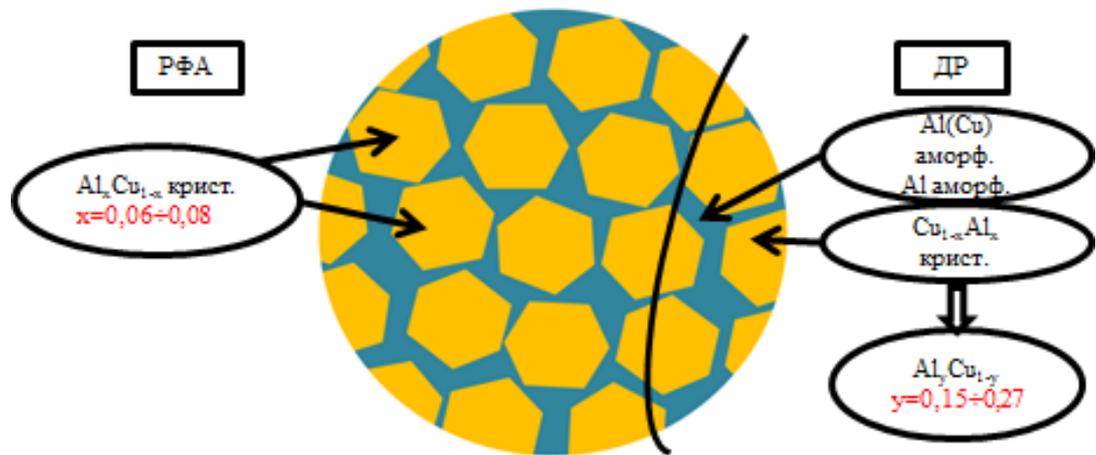


Рис. 18. Модель твердого раствора, объясняющая расхождение данных РФА и ДР.

3.2. AlCuFe порошки

3.2.1. Изменение размера и морфологии частиц в ходе механохимической активации

По данным СЭМ морфология частиц для мехактивированных AlCuFe систем изменяется после механохимического сплавления в течение 6-12 мин (Рис. 19). Видно, что количество крупных частиц (размером до нескольких десятков мкм) сначала уменьшается, а потом увеличивается, что подтверждается измерением размера частиц (Рис. 20). Для девятиминутного образца то же количество частиц имеет размеры в диапазоне 1.5-3 мкм. В двенадцатиминутном образце распределение по размеру изменяется в диапазоне 2-20 мкм. По мере увеличения времени мехактивации до 12 мин средний размер частиц увеличивается и распределение частиц по размерам становится более широким. Значительная часть образца представлена частицами от 2.5 до 30 мкм. Четкого максимума распределения частиц по размерам для этого образца определить нельзя. Эти изменения в размере частиц можно объяснить преобладанием либо разлома, либо холодной сварки (наклепа) на разных стадиях измельчения. Эти явления часто встречаются в экспериментах по механическому измельчению металлов [102].

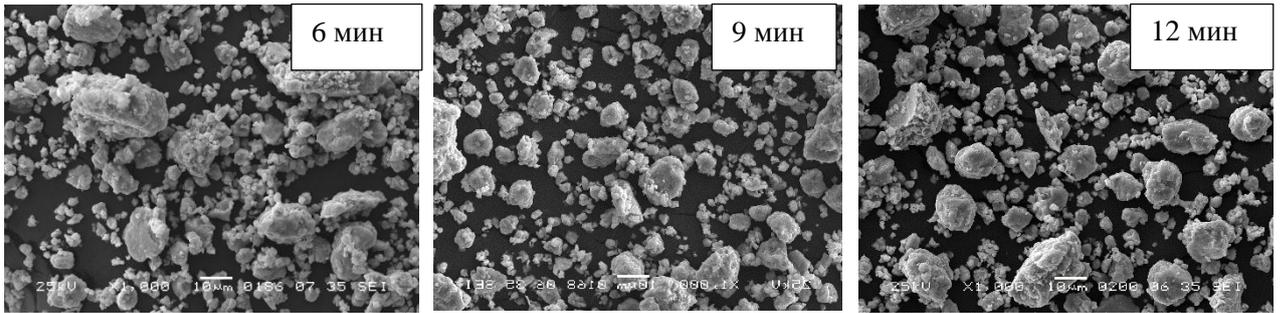


Рис. 19. Морфология порошков AlCuFe систем с увеличением времени МА по результатам СЭМ.

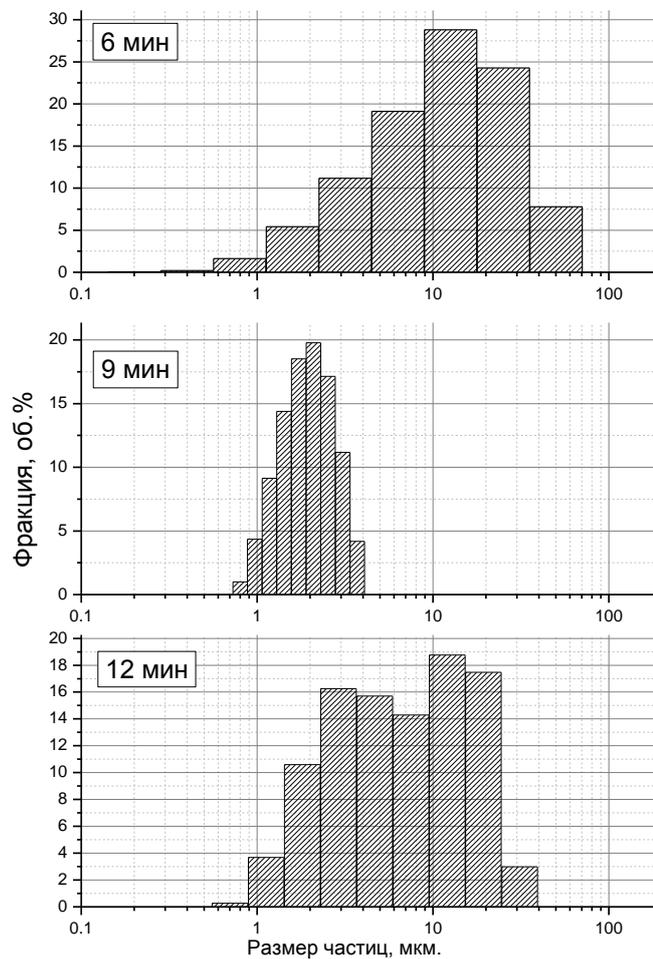


Рис. 20. Распределение частиц AlCuFe по размерам.

3.2.2. Определение фазового состава предшественников с использованием методов РФА и ДР

По данным РФА, исходная смесь AlCuFe порошков состояла из фаз ГЦК-Al, ГЦК-Cu и ОЦК-Fe (Рис. 21). Мехактивированные порошки содержат

фазы Al_4Cu_9 и Al_2Cu (Рис. 21, Табл. 7). После 12 мин мехактивации фаза Al_2Cu исчезает. Кроме того, образуется твердый раствор алюминия в меди - $\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x}$. Это определяется из сдвигов пиков металлической меди в область меньших углов и увеличения ее параметра решетки от 3.6145 до 3.626 Å (Табл. 7, Рис. 22). Эти параметры решетки соответствуют $x \sim 0.01$ и 0.026. По мере увеличения времени мехактивации от 6 до 12 мин размер частиц твердого раствора $\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x}$ уменьшается от 13-19 до 8-11 нм. Аналогично, размер кристаллитов железа уменьшается с 25-34 до 18-23 нм, при этом параметр решетки не изменился. Размер частиц интерметаллида Al_4Cu_9 уменьшается от 10-11 до 8-9 нм (Табл. 7). Металлический алюминий после 9 минут мехактивации не наблюдается (Рис. 21). Следует отметить, что по данным РФА не обнаружено кристаллических фаз, содержащих вместе железо и медь или тройные кристаллические фазы $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Fe}_z$.

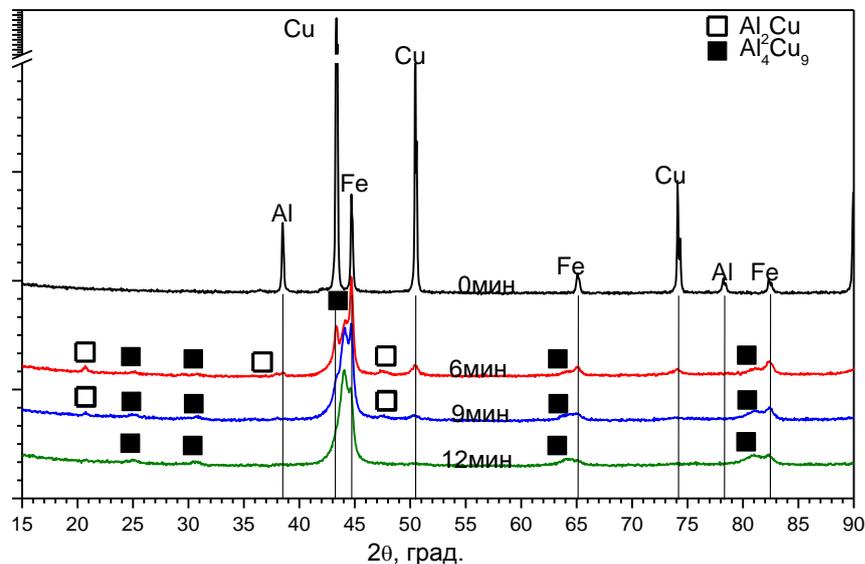


Рис. 21. Данные РФА для мехактивированных Al-Cu-Fe образцов и исходных металлов (Cu – твердый раствор алюминия в меди $\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x}$, Fe – железо, Al – алюминий)

Таблица 7. Параметры кристаллической решетки продуктов МА Al-Cu-Fe. $\langle D \rangle$ - средний размер частиц. a, c – параметры решетки.

Фаза	Параметры	Исходные порошки	6 мин.	9 мин.	12 мин.
Al	a, Å	4.0496(2)	4.050(3)	-	-
	$\langle D \rangle$, нм	77-87	24-32	-	-
Al _x Cu _{1-x}	a, Å	3.6148(2)	3.6186(4)	3.622(1)	3.626(1)
	$\langle D \rangle$, нм	>200	13.4-18.8	9.5-13.3	7.5-10.5
	x	0	0.009	0.016	0.026
Fe	a, Å	2.8666(3)	2.8667(2)	2.8668(2)	2.8683(3)
	$\langle D \rangle$, нм	>100	25-34	20-28	18-23
Al ₂ Cu	a, Å	-	6.068(4)	6.066(6)	-
	c, Å	-	4.880(5)	4.887(7)	-
	$\langle D \rangle$, нм	-	16-19	16-19	-
Al ₄ Cu ₉	a, Å	-	8.704(2)	8.714(2)	8.723(1)
	$\langle D \rangle$, нм	-	9.5-11.1	8.1-9.8	7.5-9.4

Данные, полученные методом ДР, согласуются с результатами РФА с точки зрения обнаружения присутствия интерметаллических фаз. На Рис. 22 представленные стехиограммы мехактивированных порошков показывают эволюцию молярных соотношений Al/Cu, Fe/Al и Fe/Cu с увеличением степени растворения. Так, метод ДР подтвердил присутствие интерметаллидов Al₂Cu и Al₄Cu₉, поскольку части стехиограмм

соответствуют отношениям металлов в этих соединениях. В дополнение к интерметаллическим фазам метод ДР позволил обнаружить наличие следов алюминия и небольших количеств меди (2-3 вес. %). Также было обнаружено металлическое железо, что согласуется с результатами РФА. Особое значение имеет обнаружение нестехиометрической фазы в большом количестве (43-79 вес. %). Присутствие этой фазы отражается аналогичным поведением кривых Fe/Al и Fe/Cu с максимумами между 15 и 25 мин растворения на стехиограммах (Рис. 22). Стехиометрия этой фазы изменяется от $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{10}$ до $\text{Al}_{41}\text{Cu}_{41}\text{Fe}_{18}$ с увеличением времени МА: отношение Al/Cu во всех образцах остается близким к 1, а чистая концентрация алюминия и меди уменьшается, при этом содержание железа увеличивается.

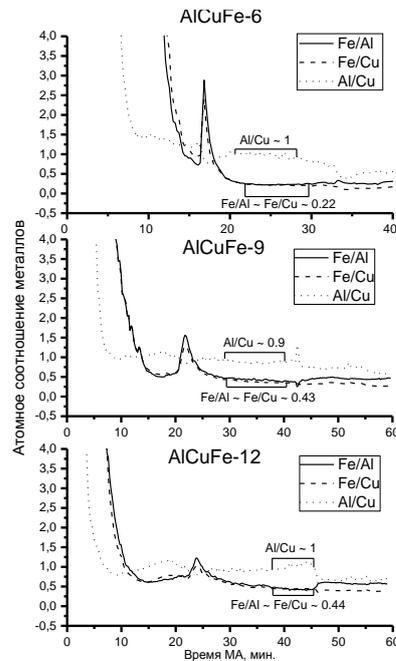


Рис. 22. Стехиограммы мехактивированных AlCuFe систем. Горизонтальное выделение соответствует растворению нестехиометрической фазы с разным соотношением Fe/Al, Fe/Cu и Al/Cu.

Из вышперечисленного можно сделать вывод, что качественно результаты РФА и ДР согласуются. Основными продуктами, образованными в мехактивированных смесях, являются соединения алюминия с медью. Расхождение между двумя методами заключается в обнаружении либо

твердого раствора, либо нестехиометрической фазы. Согласно РФА, образуется твердый раствор алюминия в меди, при этом концентрация алюминия в твердом растворе увеличивается с возрастанием времени МА. Согласно ДР, нестехиометрическая фаза содержит не только медь и алюминий, но и железо. В этой фазе атомное отношение Al/Cu остается постоянным, но концентрация железа увеличивается.

3.2.3. Эволюция фазового состава порошков AlCuFe и твердофазные реакции, возникающие при механохимическом сплавлении

Как РФА, так и ДР выявили одинаковую тенденцию в эволюции содержания фаз Fe и Al₂Cu. Содержание фазы, определяемое этими двумя методами, согласуется по порядку величины (Рис. 23, Табл. 8). Однако результаты РФА не соответствуют исходному составу порошковой смеси. Общие концентрации алюминия и железа, рассчитанные по содержанию фаз, обнаруженных методом РФА, намного ниже, чем в исходной порошковой смеси. Это приводит к выводу, что в мехактивированных порошкообразных смесях AlCuFe в больших количествах присутствуют рентгеноаморфные фазы [102]. С увеличением времени МА концентрация металлического железа уменьшается от 12 до 7 вес. %, концентрация свободного алюминия - от 2 до 0 вес. %, содержание Al₂Cu также уменьшается до нуля, в то время как количество интерметаллида Al₄Cu₉ возрастает.

Метод РФА дает более низкие концентрации Al₄Cu₉, чем метод ДР. Разница в результатах анализа может быть связана с изменением соотношения хорошо кристаллизованных фаз к рентгеноаморфным фазам в продуктах с увеличением времени мехактивации, что трудно отследить с помощью РФА. Динамика концентрации, определяемая методом ДР, представлена на Рис. 23.

Таблица 8. Фазовый состав мехактивированных AlCuFe систем по данным РФА, отн. вес. %.

Фаза	Время мехактивации, мин.		
	6	9	12
Al	1	0	0
Al ₂ Cu	3	2	0
Al ₄ Cu ₉	34	37	46
Al _x Cu _{1-x}	50	51	47
Fe	12	10	7

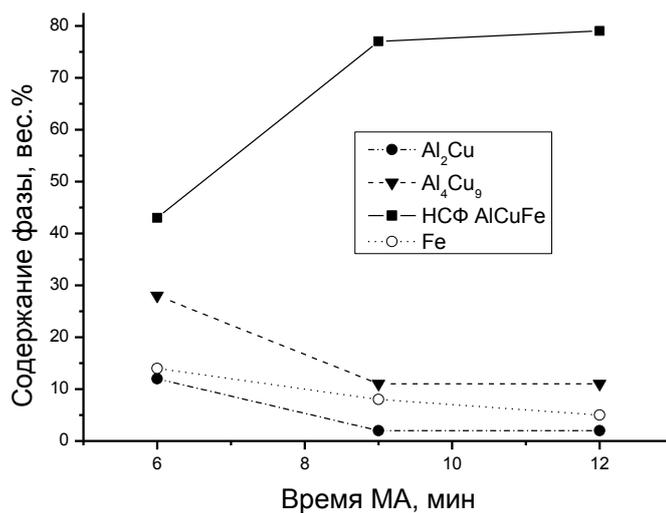


Рис. 23. Изменение фазового состава в зависимости от времени мехактивации AlCuFe систем по данным ДР.

Качественно изменение концентрации различных фаз хорошо иллюстрируют нормированные данные РФА (Рис. 24).

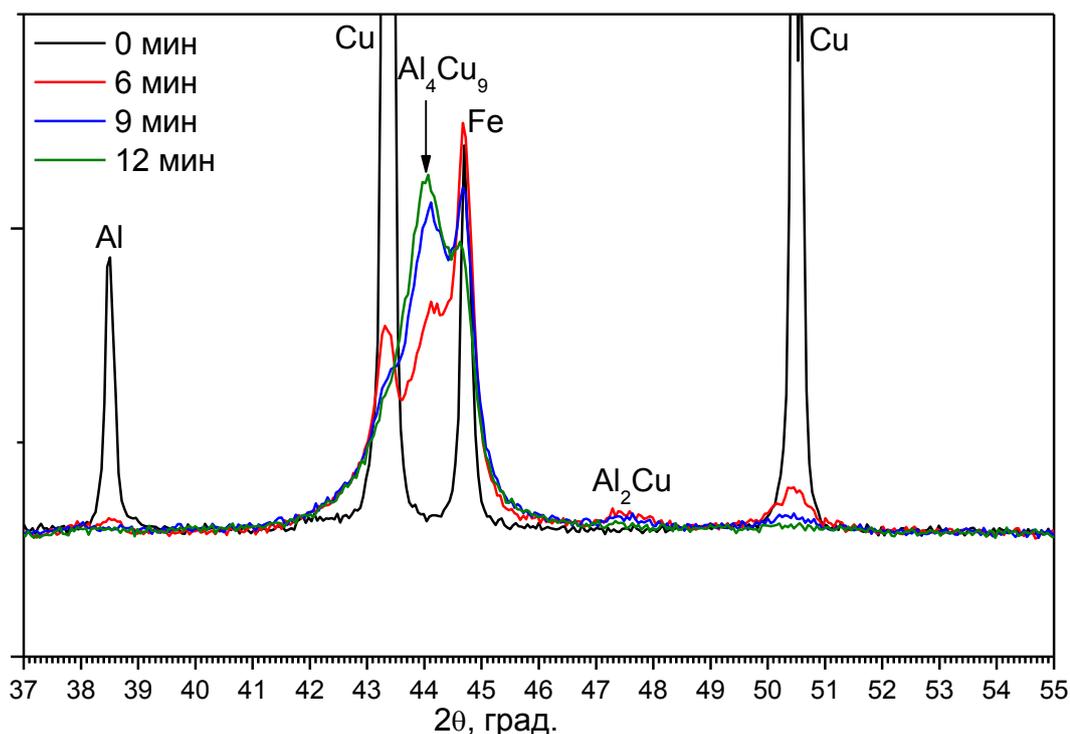
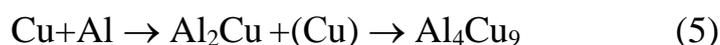


Рис. 24. Нормированные рентгенограммы AlCuFe порошков после различного времени МА. Смещение пика Cu соответствует твердому раствору.

Из Рис. 24 хорошо видно, что концентрации алюминия снижается, а концентрация интерметаллида растет с увеличением времени МА.

Исходя из данных, представленных выше, можно сказать, что наблюдаемая динамика бинарной фазы Cu-Al аналогична динамике, описанной для мехактивированных порошкообразных 74Cu-26Al смесей на ранних стадиях обработки. Таким образом, можно предположить, что в порошкообразной AlCuFe смеси твердофазные реакции между Cu и Al соответствуют последовательности, предложенной для системы 74Cu-26Al [110, 141]:



Преобладающее взаимодействие меди и алюминия в тройной системе на ранних стадиях мехактивации также подтверждается результатами элементного картирования частиц порошков (Рис. 25).

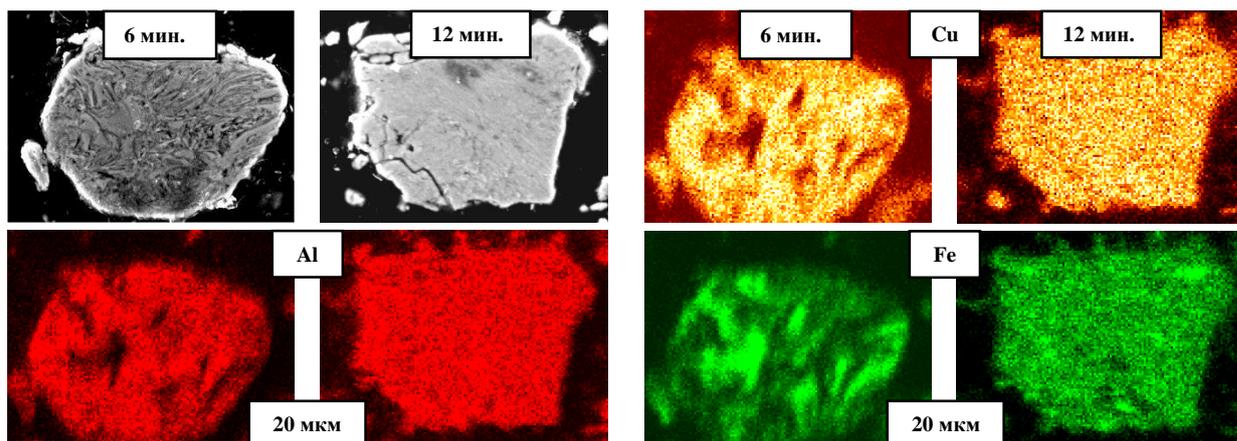


Рис. 25. Снимки СЭМ для AlCuFe систем после 6 и 12 минут мехактивации (режим обратного рассеяния электронов) и пространственное распределение элементов этих частиц (данные картирования).

Как видно из Рис. 25, области, обогащенные алюминием и медью, в значительной степени перекрываются, а районы, богатые железом, расположены отдельно. Наблюдается более равномерное распределение железа, алюминия и меди после 12 минут мехактивации. Однако этот вывод справедлив для областей диаметром более 1 мкм, характерных для энергодисперсионного анализа, проведенного в ходе СЭМ. При анализе структуры методом ПЭМ, было обнаружено, что в образцах остаются неравномерности распределения компонентов в областях размером несколько десятков нанометров (Рис. 26-27, Табл. 9).

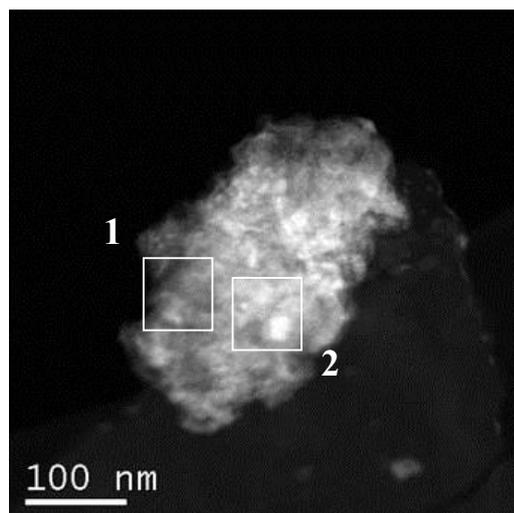


Рис. 26. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия с использованием просвечивающего электронного микроскопа агломерата частиц AlCuFe образца после 12 минут мехактивации.

Таблица 9. Атомное соотношение элементов в точках, обозначенных на Рис. 26.

Область	Al K (1.486 кэВ)	Fe K (6.398 кэВ)	Cu K (8.040 кэВ)
1	27.35	11.24	61.41
2	14.95	61.13	23.92

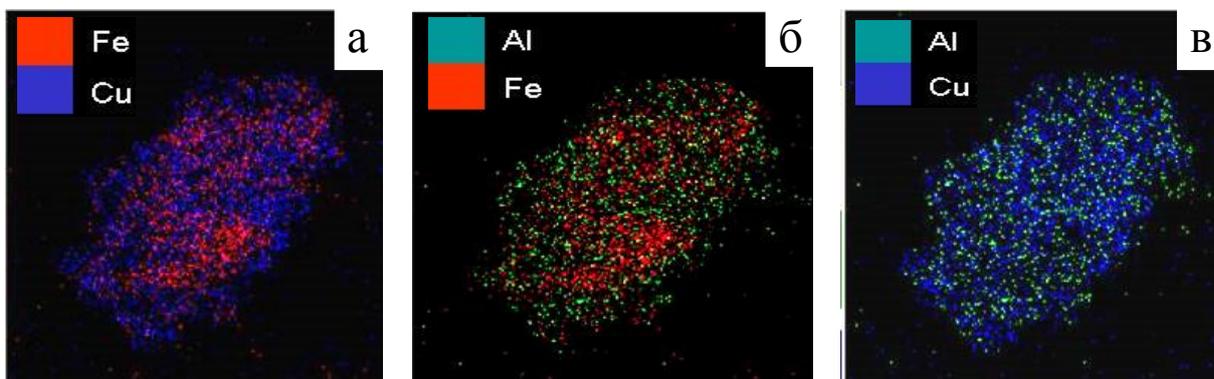


Рис. 27. Суперпозиция картирования пар элементов Fe-Cu (а), Al-Fe (б), Al-Cu (в). В двухмерной проекции для AlCuFe образца после 12 минут мехактивации.

На Рис. 26 и в Табл. 9 представлены две различные квадратные области с проведенным энергодисперсионным анализом. В образце, активированном в течение 12 минут, наблюдается неравномерное распределение элементов на наноуровне: алюминий и медь концентрируются в областях, с очень низким содержанием железа. Это подтверждает протекание твердофазных реакций преимущественно между алюминием и медью.

В порошковой AlCuFe системе скорости твердофазных реакций меди и алюминия ниже, чем в бинарной CuAl системе. Следы интерметаллида Al_2Cu наблюдались в порошкообразной CuAl системе, после 3 минут мехактивации. Как было показано выше, на кривой ДТА этого образца присутствует экзотермический пик, соответствующий образованию интерметаллических фаз при $172^\circ C$. С другой стороны, в порошковой AlCuFe системе интерметаллид Al_2Cu все еще наблюдается даже после 9 минут мехактивации. В этом образце наблюдается экзотермический эффект на кривой ДТА, как и шестиминутный образец (Рис. 28). В тройной системе наблюдалось увеличение содержания фазы Al_4Cu_9 , при том что концентрация этой фазы в бинарной смеси уже уменьшалась [141].

Концентрация алюминия в твердом растворе Al_xCu_{1-x} , оцененная по изменению параметров решетки меди, для AlCuFe системы оказалась ниже, чем для CuAl. Действительно, в твердом растворе Al_xCu_{1-x} , образованном в CuAl образцах, содержание алюминия составляло 0.06-0.08 и существенно не изменялось с увеличением времени активации. В тройной системе количество алюминия Al_xCu_{1-x} возрастало с 0.01 до 0.026 с увеличением времени МА с 6 до 12 минут.

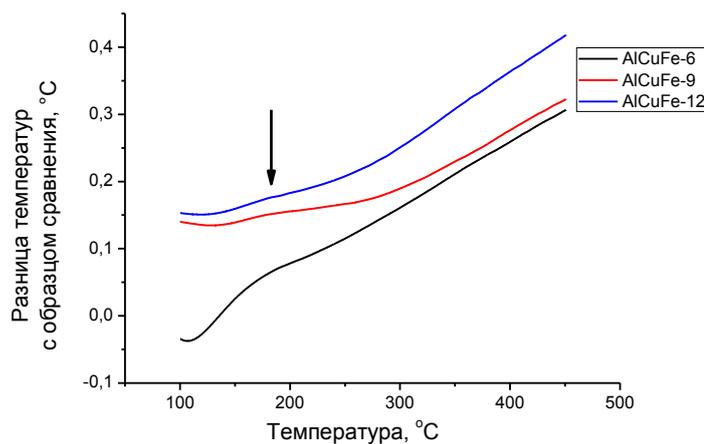


Рис. 28. Кривые ДТА для AlCuFe систем. Экзотермический пик обозначен стрелкой.

Другим различием между двойной и тройной системами является скорость образования твердых растворов Al_xCu_{1-x} . Концентрации твердого раствора и нестехиометрической фазы в образце после 6 минут МА, сопоставимы. Согласно данным РФА, концентрация твердого раствора остается практически неизменной при дальнейшем увеличении времени МА. Метод ДР показывает, что концентрация нестехиометрической фазы увеличивается до 79 вес. % (Рис. 23) после 12 мин. МА. В данном образце концентрация железа в этой фазе составляет 28 вес. %. Если количество железа вычесть из фазы, то оставшаяся часть будет сравнима с концентрацией твердого раствора, определяемого методом РФА. По-видимому, более низкие скорости реакции в порошкообразной тройной системе и различие в образовании твердых растворов следует отнести к влиянию аморфных фаз железа и/или Fe-Al.

Действительно, отрицательная энтальпия образования медь-алюминиевых соединений [142] облегчает сплавление в этой системе [110, 141]. Это объясняет наблюдаемые высокие скорости реакции между медью и алюминием. В твердых FeAl растворах наблюдается сильное отклонение от идеальности [142]. Эти твердые растворы содержат до 50 ат. % Al. В работе

[80] экзотермический эффект на кривой ДТА мехактивированной FeAl системы наблюдался при 380-410°C, что соответствовало кристаллизации соединения интерметаллида из аморфной фазы. Аналогичные результаты были представлены в работе [143]. На основании анализа РФА авторы пришли к выводу, что порошковые смеси $Al_{84}Fe_{16}$ и $Al_{82}Fe_{18}$ могут быть полностью аморфными при длительной обработке [144]. Согласно данным работы [145], в которой использовалась мессбауэровская спектроскопия, соединения Fe-Al, полученные механохимической активацией, находятся в дефектном состоянии. В настоящей работе ни РФА, ни ДР не обнаружили образование бинарных фаз Fe-Al. Следовательно, наряду с реакциями, описанными схемой (5), во время мехактивации тройной порошкообразной смеси в шаровой мельнице образуются рентгеноаморфные фазы, содержащие железо и алюминий, что приводит к уменьшению интенсивности фазовых линий Fe в образцах РФА (Рис. 21-22). Таким образом, можно предположить медленное образование рентгеноаморфных фаз, содержащих железо и алюминий:



Рентгеноаморфные фазы, содержащие железо и алюминий, препятствуют образованию соединений меди и алюминия. Действительно, метод ПЭМ показал, что мелкие кристаллиты с межплоскостными расстояниями, соответствующим твердым растворам Al_xCu_{1-x} (PDF # 04-0836, ICSD # 107773), окружены аморфной фазой (Рис. 29). Это подтверждает образование сложных структур, в которых кристаллиты твердого раствора внедряются в аморфные матрицы разных составов.

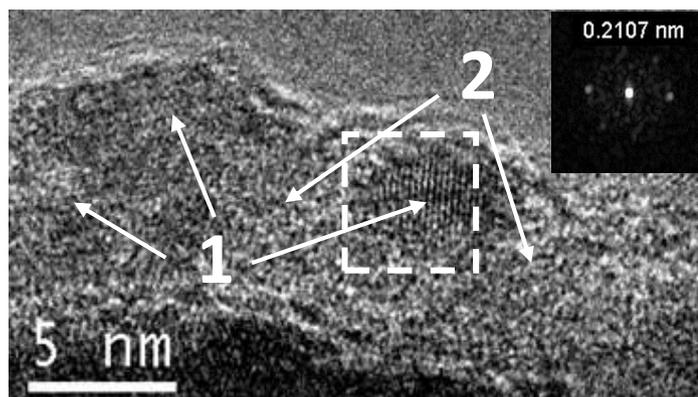


Рис. 29. Снимки ПЭМ высокого разрешения кристаллических частиц (1) на аморфной матрице (2), для образца AlCuFe после МА 12 мин.

3.3. Стехиометрия твердых растворов по данным РФА и ДР и их микроструктура

Согласно данным ДР, с увеличением времени мехактивации стехиометрия железосодержащей нестехиометрической фазы изменяется от $Al_{45}Cu_{45}Fe_{10}$ до $Al_{41}Cu_{41}Fe_{18}$. Концентрация алюминия в нестехиометрической фазе по данным ДР намного больше чем, в твердом растворе Al_xCu_{1-x} по данным РФА, и превышает предел его растворимости в меди [141]. При проведении анализа методом ДР окристаллизованные частицы твердого раствора и рентгеноаморфная фаза, находящаяся между окристаллизованными частицами, растворяются одновременно, что приводит к завышению наблюдаемых концентраций алюминия и железа в нестехиометрической фазе, по сравнению с составом твердого раствора, определенного методом РФА.

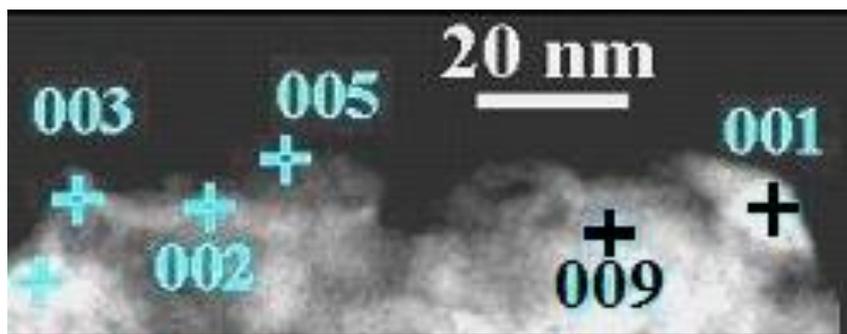


Рис. 30. Энергодисперсионная спектроскопия области 1 нм на поверхности AlCuFe порошка после 12 минут мехактивации.

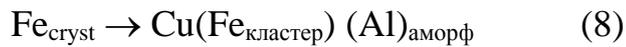
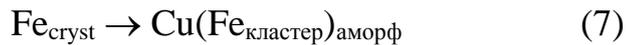
Таблица 10. Атомные концентрации Al, Cu и Fe в точках, отмеченных на Рис. 30.

Точка	Al K (1.486 кэВ)	Fe K (6.398 кэВ)	Cu K (8.040 кэВ)
001	0.00	0.20	99.80
002	27.69	13.08	59.23
003	41.66	13.41	44.93
005	45.74	25.16	29.10
009	23.75	42.73	33.52

Точечный анализ частиц двенадцатиминутного образца, выявил более сложную нанокomпозитную структуру. На Рис. 30 и в Табл. 10 показана высокая степень неравномерности состава частиц. Можно увидеть области с высоким содержанием всех элементов. Следует отметить, что не было обнаружено областей, не содержащих медь. В то же время образование рентгеноаморфной фазы с соотношением Fe:Al = 1:1 не может объяснить высокое содержание алюминия в нестехиометрической фазе. Наряду с аморфными Fe-Al фазами также должны образовываться фазы, содержащие медь.

В работах [146, 147] изучалась мехактивация Cu-Fe систем, содержащих 10-45 ат.% Fe. Мессбауэровская спектроскопия показала, что

медь со структурой ГЦК содержала суперпарамагнитные кластеры железа. Эти кластеры включают 4-6 атомов железа, а их размер не превышает 1 нм [146]. Данные РФА не могли обеспечить прямых доказательств существования этих кластеров. Возможно, что в AlCuFe системе при мехактивации в мельнице параллельно с образованием CuAl соединений и твердых растворов могут образовываться «нанокомпозитные» кластеры по реакциям (7), (8) и [146]:



Накопление продуктов (6), (7) и (8) замедляет образование твердого раствора и интерметаллида. Предполагаемая структура композита представлена на Рис. 31.

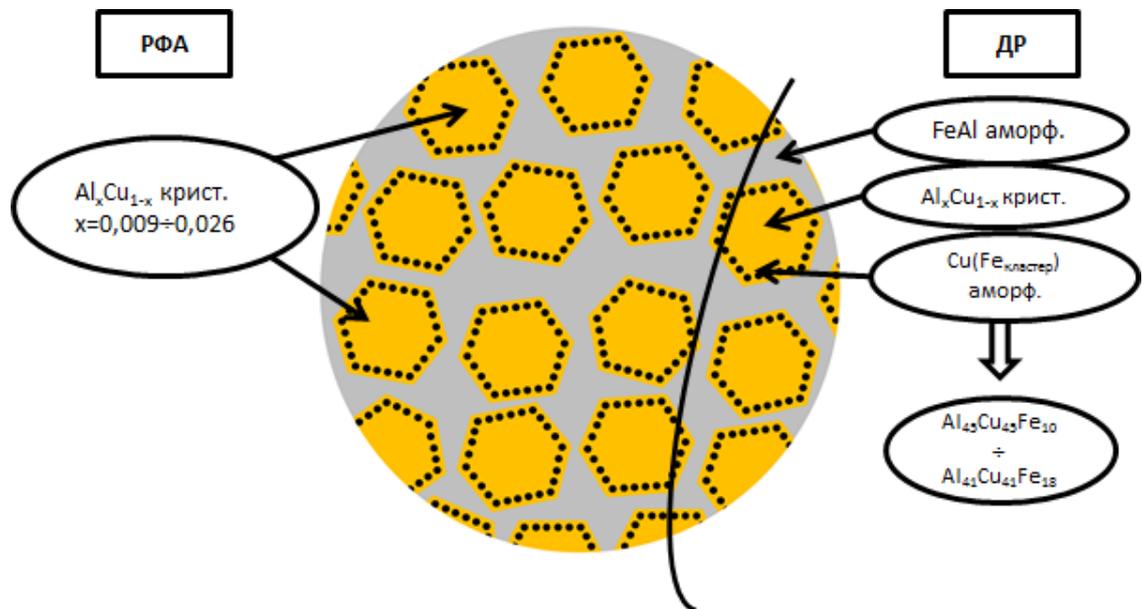


Рис. 31. Модель композита, объясняющая взаимное торможение твердофазных реакции меди с алюминием и железа с алюминием.

3.4. Заключение

Таким образом, проведено исследование закономерностей механохимического сплавления в высокоэнергетической мельнице для смесей CuAl и Al-Cu-Fe, которые используются в качестве порошкообразных предшественников в синтезе пористых керамометаллов. Отмечена важность использования метода ДР для сведения полного баланса по продуктам МА, позволившая выявить наличие рентгеноаморфных фаз на различных стадиях твердофазной реакции.

Показано, что с увеличением времени МА меняется форма и размеры частиц металлических порошков, а также их микроструктура: от слоистой к более однородной. Твердофазные превращения, протекающие при МА смеси Cu:Al (74:26), включают последовательное образование интерметаллических соединений с избытком алюминия, начиная с твердого раствора меди в алюминии и фазы Al_2Cu с постепенным формированием равновесной для данного химического состава фазы твердого раствора алюминия в меди. Для смеси Al:Cu:Fe (21:36:43) при МА характерно наличие двух параллельных процессов: взаимодействия меди и алюминия аналогично двойной смеси и аморфизация железа с возможным образованием рентгеноаморфных интерметаллидов с алюминием и медью. Наличие рентгеноаморфных соединений железа снижает скорость твердофазной реакции меди с алюминием по сравнению с двойной смесью.

Показано, что различие данных ДР и РФА по стехиометрии твердого раствора обусловлено формированием нанокompозита, в котором кристаллиты Cu(Al) с низким содержанием алюминия распределены в аморфной фазе Al или Al(Cu) с высоким содержанием алюминия. Плохая взаимная растворимость железа и меди является существенным фактором для твердофазных процессов и наноструктуры продуктов МА в тройной системе Al-Cu-Fe. Все это может влиять на фазовый состав, текстурно-механические и каталитические свойства получаемых из данных предшественников керамометаллов.

Глава 4. Влияние механохимической активации на фазовый состав, микроструктуру и текстурно-механические свойства MeAl керамометаллов

4.1. CuAl пористые керамометаллы

4.1.1. Фазовый состав керамометаллов

Согласно данным РФА (Рис. 32), керамометаллы содержат твердый раствор алюминия в меди и интерметаллид, при этом твердый раствор является преобладающей фазой, как видно из интенсивностей пиков. Фаза оксида меди наблюдалась во всех образцах, в то время как отдельные фазы алюминия или его оксида не были обнаружены. Были обнаружены следы хорошо окристаллизованной фазы с межплоскостными расстояниями 3.37, 2.75, 2.46, 2.23 и 2.06 Å, не обнаруженные в базе данных PDF (см. Вставку на Рис. 32). Скорее всего, эта фаза принадлежит к неизвестной интерметаллической структуре.

В Табл. 11 приведены качественные и количественные результаты РФА CuAl керамометаллов, соответствующих дифракционным картинам на Рис. 32. Новая фаза не представлена в Табл. 11, поскольку она имеет низкую концентрацию (около 1 вес. %).

Как видно из Табл. 11, концентрация интерметаллида Al_4Cu_9 проходит через максимум с увеличением времени предварительного МА медно-алюминиевого порошка. Такие изменения в концентрации интерметаллида ранее наблюдались по данным РФА для продуктов МА [141], которые далее использовались в качестве предшественников для синтеза керамометаллов. Аналогичная тенденция характерна и для других условий МА для систем, содержащих алюминий и медь [101, 148]. Концентрация твердого раствора почти постоянна за исключением шестиминутного образца. Концентрация алюминия в твердом растворе монотонно уменьшается с увеличением времени активации, также исключая шестиминутный образец, а концентрация CuO проходит через минимум.

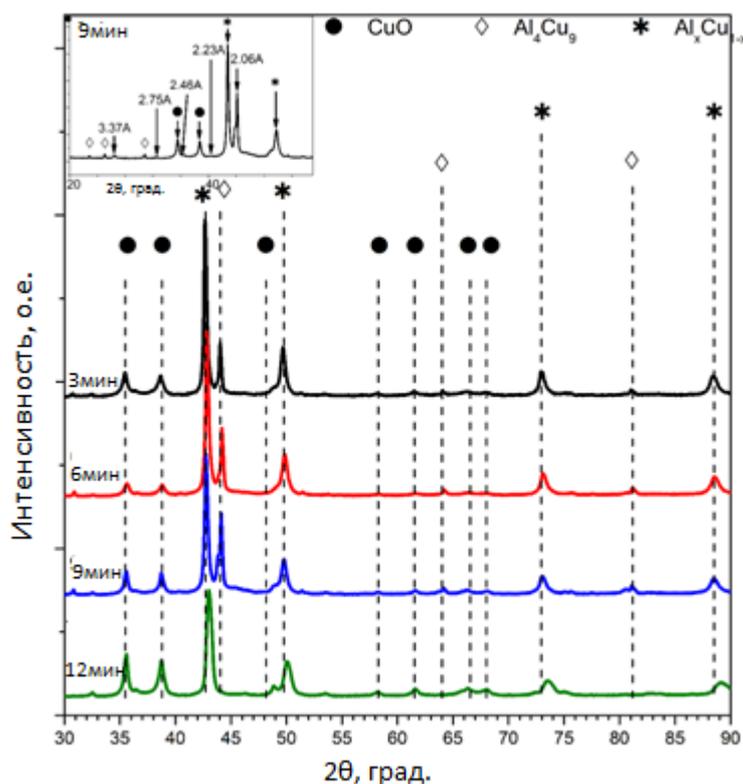


Рис. 32. Рентгенограммы CuAl керамометаллов с различными временами МА. Символами обозначены пики, соответствующие следующим фазам: * – твердый раствор алюминия в меди, Al_xCu_1 , ◇ – интерметаллид Al_4Cu_9 [24-0003], ● – CuO [05-0661]. Вставка сверху показывает рентгенограмму новой фазы.

Важно отметить отсутствие окристаллизованных форм смешанных медно-алюминиевых оксидов со структурой шпинели. Метод РФА не позволяет обнаружить рентгеноаморфные фазы в керамометаллах, а также в мехактивированных образцах [78, 141]. Следовательно, определение изменения содержания рентгеноаморфных фаз, имеющих в своем составе алюминий, является затруднительным.

Таблица 11. Фазовый состав CuAl керамометаллов по данным РФА, отн. вес. %.

Фаза	Время МА, мин.			
	3	6	9	12
Твердый раствор Al_xCu_{1-x}	49 % ($x = 0.14$)	62.% ($x = 0.10$)	48% ($x = 0.12$)	53.0% ($x = 0.06$)
Интерметаллид Al_4Cu_9	12%	20%	27 %	0 %
CuO	39 %	18 %	25 %	47 %

Статические ^{27}Al ЯМР спектры керамометаллов показаны на Рис. 33а. Пример разложения спектра показан на Рис. 34. В статических спектрах ^{27}Al ЯМР наблюдаются четыре основные линии, соответствующие различным фазам Al. Оксид алюминия (Al^{3+}) имеет сдвиг около ~ 0 м.д. Остальные линии сдвинуты в слабое поле за счет Найтовского сдвига [125], обусловленного локальным полем, создаваемым электронами на атомах.

Как следует из данных по продуктам мехактивации [141], линии в ^{27}Al ЯМР спектре на ~ 870 и ~ 590 ppm могут быть связаны с интерметаллидом Al_4Cu_9 , сдвиги на 1000 и 600 ppm для керамометаллов можно отнести к интерметаллиду Al_4Cu_9 (Рис. 33а). Линия при ~ 1400 ppm соответствует твердому раствору Al_xCu_{1-x} с различной стехиометрией [109, 141]. Следовательно, эти результаты качественно согласуются с данными РФА, тогда как оксид алюминия обнаруживается только с помощью ^{27}Al ЯМР. Из-за скин-эффекта не все атомы алюминия возбуждаются эквивалентно.

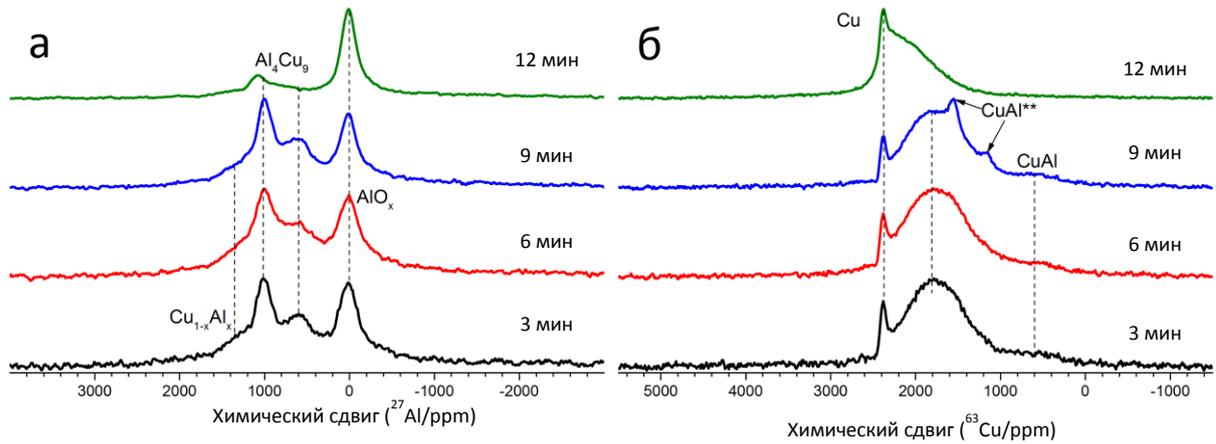


Рис. 33. Статистические спин эхо ЯМР спектры CuAl керамометаллов с различным временем мехактивации. а – ^{27}Al ЯМР спектры б – ^{63}Cu ЯМР спектры.

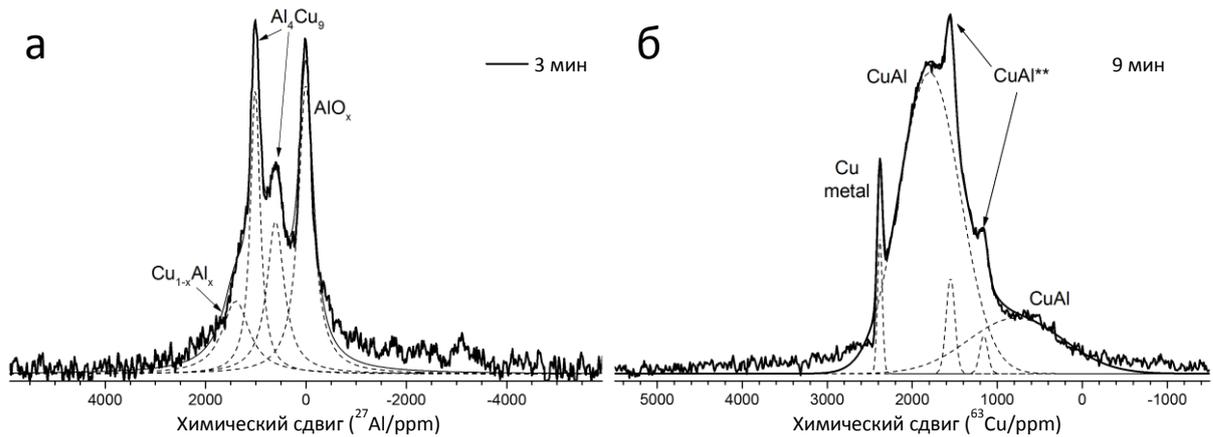


Рис. 34. а – ^{27}Al ЯМР спектр CuAl керамометалла (87:13 вес. %) с временем мехактивации 3 минуты. б – ^{63}Cu ЯМР спектр CuAl керамометалла (87:13 вес. %) с временем мехактивации 9 минут. Штриховыми линиями показано разложение спектров.

^{27}Al MAS ЯМР спектры на Рис. 35 показывают лучшее разрешение линий, показанных на Рис. 33а. Плечо при 1400 ppm исчезает, поскольку его ширина не усредняется в условиях MAS. В спектрах ^{27}Al MAS ЯМР, хорошо разрешена оксидная часть спектра, что позволяет разделить октаэдрические (~ 0 ppm) и тетраэдрические (~ 60 ppm) позиции в AlO_x . Кроме того в спектрах MAS с частотой вращения 15 кГц ^{27}Al - проявляется довольно узкая

линия ~ 900 ppm от AlCu^{**} , малая ширина линии может соответствовать хорошо окристаллизованному неопределенному соединению AlCu^{**} , которое содержится в количестве менее 1 ат.% от наблюдаемого алюминия. Из данных, показанных на Рис. 35, можно сделать вывод, что концентрация соединения AlCu^{**} возрастает с увеличением времени МА до 9 мин и полностью исчезает после 12 минут мехактивации.

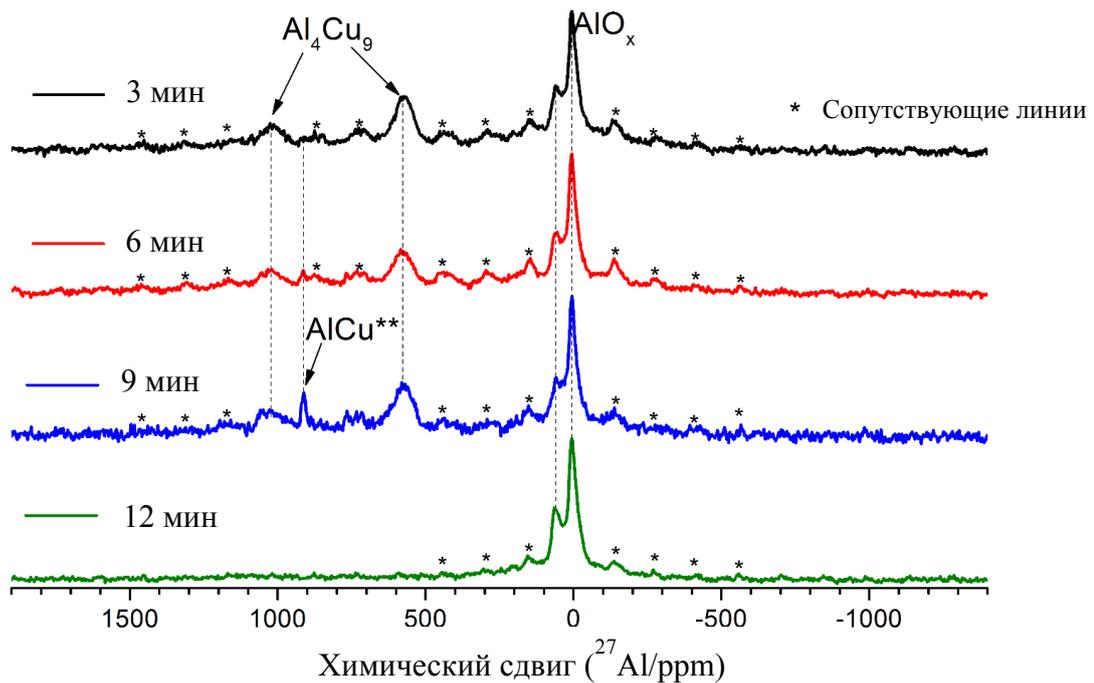


Рис. 35. 15 кГц MAS спин эхо ^{27}Al ЯМР – спектры CuAl керамометаллов с различным временем мехактивации.

Моделирование Al_T и Al_O ^{27}Al MAS ЯМР спектров с частотой 15 кГц с учетом распределения квадрупольных параметров с помощью простой модели Czjessk дает отношения Al_O/Al_T от 1.1 до 0.6. Ни одно из соотношений не соответствует определенному оксиду алюминия, который обычно имеет соотношение Al_O/Al_T в диапазоне от 2 до 37. Этот факт, в сочетании с широким основанием главных сигналов AlO_x и аномально интенсивными сопутствующими линиями, свидетельствует о том, что состав образцов может быть близок к CuAl_2O_4 , который частично соответствует шпинели.

Кроме того, образцы могут содержать фазу со структурой делафоссита или $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ [149, 150].

ЯМР спектры статического спинового эха на ядре ^{63}Cu показаны на Рис. 33б. Важно отметить, что парамагнитный оксид меди не вносит вклад в ^{63}Cu ЯМР-спектры, поэтому он здесь не рассматривается. Тем не менее, спектры очень информативны и демонстрируют различные фазы Cu. Химический сдвиг линии, относящейся к металлической меди, составляет ~ 2390 ppm. Несмотря на гидротермальное окисление и прокалку, металлическая медь все еще присутствует в образце. Поскольку в этих образцах методом РФА эта фаза не была обнаружена, это означает, что размер частиц меди составляет менее 1-2 нм и/или их количество невелико. Остальная часть ^{63}Cu ЯМР спектров соответствует интерметаллическим CuAl соединениям. К сожалению, линии относящиеся к неэквивалентным Cu-центрам не разрешены из-за их большой ширины (химические сдвиги составляют ~ 1790 и ~ 790 ppm для всех образцов), поэтому сложно отнести эти линии к определенным фазам Al_4Cu_9 или $\text{Cu}_x\text{Al}_{1-x}$. Эти линии обозначены как «CuAl» (Рис. 33б). Большая ширина этих линий также связана со смещением наблюдаемой линии, которое вызвано постепенным изменением фазы меди от металлической меди (Cu) до твердого раствора ($x\text{Al}$, $y\text{Cu}$), который имеет более низкие значения химического сдвига. Более того, очевидная корреляция может быть проведена между узкими линиями в девятиминутном образце, которые появляются в спектрах ^{63}Cu и ^{27}Al (Рис. 33а, б). Эти линии относятся к хорошо окристаллизованному соединению AlCu^{**} , имеющему определенную стехиометрию с одним неэквивалентным типом атомов Al и двумя неэквивалентными позициями Cu. Однако количество этого соединения не превышает 1 вес.%. Эта фаза может быть связана с фазой, наблюдаемой методом РФА (Рис. 32).

Согласно данным РФА и ЯМР, содержание CuAl-фаз (Al_4Cu_9 , CuAl^{**} и т.д.) проходит через максимум с увеличением времени МА, тогда как оксид CuO имеет противоположную тенденцию. Все керамометаллы содержат

значительное количество оксидов. Наиболее вероятно, что эти оксиды находятся в виде смешанных форм. Однако эти соединения очень диспергированы и рентгеноаморфны.

4.1.2. Микроструктура керамометаллов

На Рис. 36 показана микроструктура керамометаллов, полученная методом СЭМ. Все керамометаллы состоят из металлического ядра, окруженного оксидным слоем, что подтверждается данными EDX (Рис. 37). Макропоры, наблюдаемые как темные пятна на Рис. 36, расположены между соединёнными частицами керамометалла. Оксидный слой образует каркас, который объединяет все компоненты в монолит. Состав металлического ядра близок к составу исходной смеси. Усредненный состав оксидного слоя в соответствии с данными картирования, представленными в виде диаграммы (Рис. 37), близок к $\text{Cu}_2\text{AlO}_{3-4}$. Такая композиция имеет избыток меди по сравнению с медно-алюминиевой шпинелью. Оксидные фрагменты со стехиометрией CuAlO_{2+x} , соответствующие структуре ромбоэдрических или гексагональных модификаций делафоссита, [151] и оксида меди наблюдаются в образцах, активированных в течение 9 и 12 минут. Толщина оксидного слоя с увеличением времени МА снижается. Образец, активированный в течение 9 мин, имеет оксидные «полосы», которые могут возникнуть в результате растрескивания хрупких медно-алюминиевых сплавов. Образец, активированный в течение 12 мин, содержит много мелких частиц, которые полностью окисляются при прокаливании на воздухе. Черные пятна соответствуют эпоксидной смоле, проникающей через ультрамакропоры керамометаллов на глубину до 500 мкм. Таким образом, оксидная часть керамометалла после прокаливании на воздухе концентрируется преимущественно на внешней поверхности макропор керамометалла, иногда в виде «полос» из-за растрескивания металлических ядер.

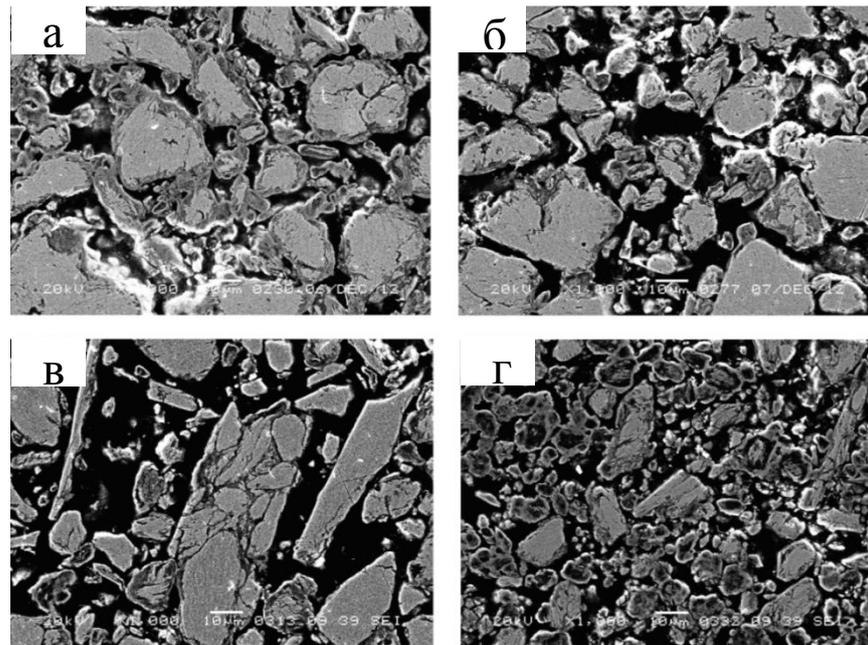


Рис. 36. Результаты СЭМ для CuAl керамометаллов с разным временем мехактивации: а – 3 минуты, б – 6 минут, в – 9 минут, г – 12 минут.

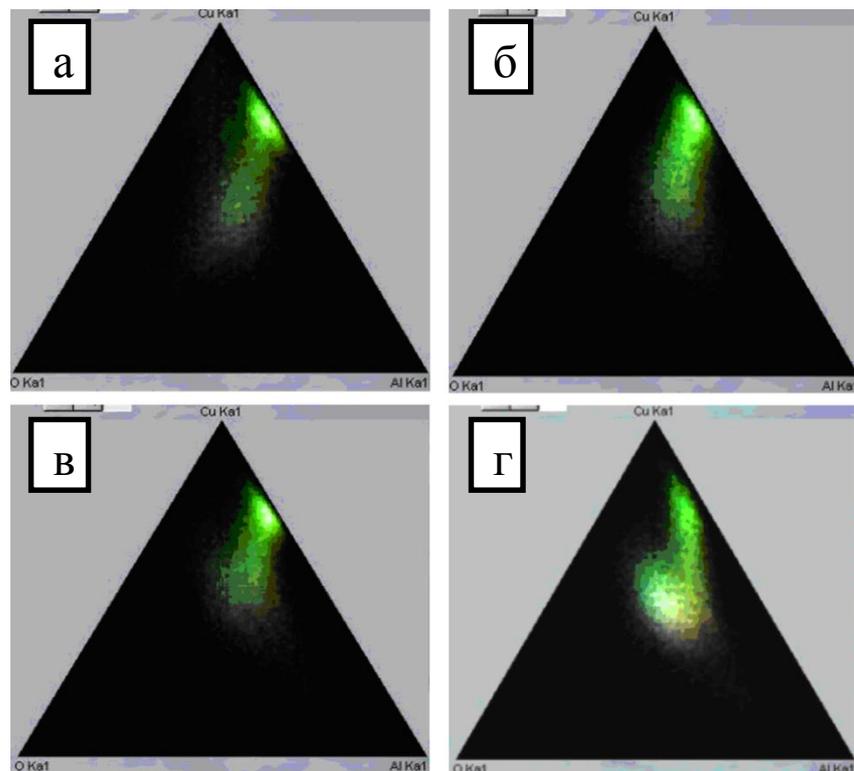


Рис. 37. Фазовая диаграмма, полученная по данным картирования для CuAl керамометаллов с разным временем мехактивации: а – 3 минуты, б – 6 минут, в – 9 минут, г – 12 минут.

Соотношение оксидной и металлической частей керамометаллов можно качественно оценить по фазовым диаграммам, полученным элементным картированием. Интенсивность металлической составляющей (Рис. 37а, пятно вблизи линии CuAl с содержанием кислорода, близкого к нулю) в образце, активированном в течение 3 мин, значительно выше по сравнению с оксидной составляющей. В образце, активированном в течение 12-минут, наблюдается противоположная зависимость (Рис. 37г), несмотря на меньшую толщину оксидного слоя. Последнее может быть вызвано дисперсией предшественника в ходе его мехактивации [141, 148]. Это увеличивает общую межфазную площадь Me/воздух, что способствует увеличению количества оксида даже при меньшей толщине оксидного слоя.

Присутствие оксида алюминия в поверхностном слое керамометаллов было дополнительно подтверждено анализом РФЭС. Метод РФЭС был использован для исследования серии катализаторов, обработанных в кислороде и водороде при 270°C. Их типичные спектры показаны на Рис. 38. Можно увидеть, что спектр, зарегистрированный после окислительной обработки, имеет пик Al2р с энергией связи 74.5 эВ (Рис. 38а). Такое положение пика характерно для ионов Al³⁺ в оксиде Al₂O₃ (74.2-74.6 эВ) [152–155]. Дополнительные пики в области высоких энергий связи соответствуют дублету Cu3р_{3/2}-Cu3р_{1/2}. Сдвиг Cu3р_{3/2}-Cu3р_{1/2} дублета до низких энергий связи и увеличение их относительной интенсивности указывают на уменьшение числа катионов меди на поверхности.

Анализ спектров Cu2р показал, что химическое (и, возможно, структурное) состояние поверхностных слоев керамометаллов очень сложное (Рис. 38б). С одной стороны, согласно данным РФЭС, атомное соотношение Cu:Al составляет ~ 1:1.4÷1.5 (3 и 12 минут МА) и 1:1.0÷1.1 (9 и 6 мин. МА). Это означает, что катионная стехиометрия в поверхностных слоях ближе к катионной структуре делафоссита CuAlO₂ [156] или другим структурам смешанных оксидов, в которых степень окисления меди равна 1+. С другой стороны, медь в поверхностных слоях окисленного катализатора в основном

находится в состоянии Cu^{2+} . Это подтверждается энергией связи $\text{Cu}2p_{3/2}$, равной 935.9 эВ, отношением интенсивностей основного пика к сопутствующим (0.46), а также параметром Оже, равным 1851.4 эВ [157, 158]. Оксид CuO обычно характеризуется меньшей энергией связи $\text{Cu}2p_{3/2}$ в диапазоне 933.6-934.6 эВ [158–165]. Это явление можно объяснить наличием субнаноразмерных кластеров Cu-O в поверхностных слоях керамометаллов. В таких кластерах исходное состояние оксида близко к Cu^{2+} ; однако они могут легко терять кислород даже в слабо восстановительной среде вплоть до состояния Cu^0 , которая активна в реакции паровой конверсии [158]. После обработки водородом сопутствующие пики, типичные для Cu^{2+} , исчезают из спектра $\text{Cu}2p$ и параметр Оже становится равным 1851.3, что указывает на полное восстановление меди до металлического состояния.

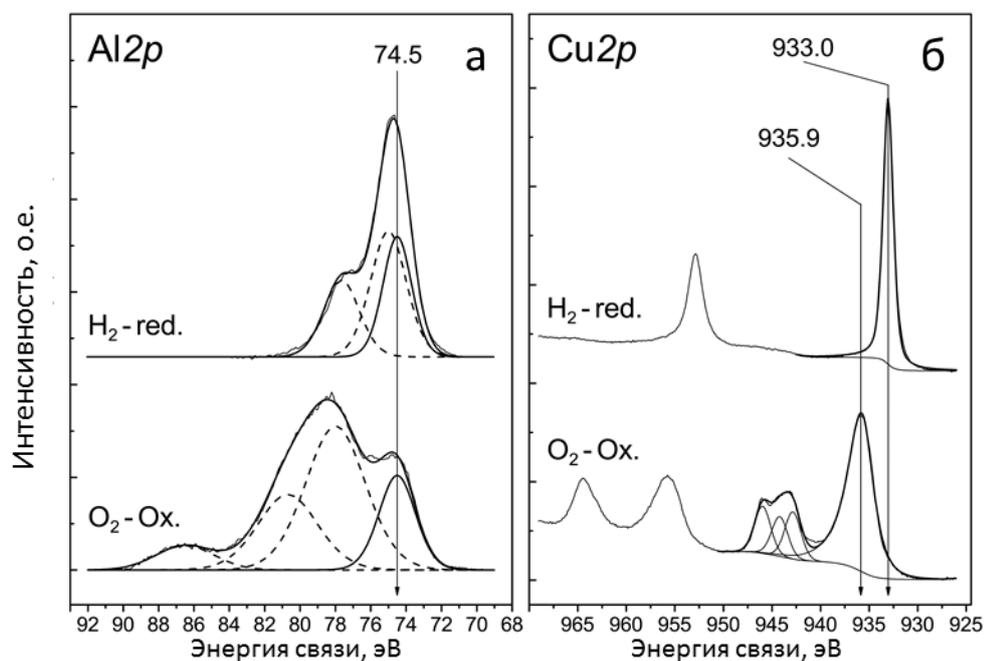


Рис. 38. Спектры РФЭС, полученные при анализе CuAl-9 катализатора после обработки O_2 (Давление – 1 бар) при 270°C (O_2 – окислитель) с последующей обработкой H_2 (Давление – 1 бар) при 270°C (H_2 – восстановитель) непосредственно в ячейке высокого давления фотоэлектронного спектрометра.

Таким образом, керамометаллические катализаторы CuAlO/CuAl имеют сложную структуру. Их металлическая часть состоит из твердого раствора алюминия в меди и интерметаллида, что предотвращает полное окисление металлического компонента при прокаливании на воздухе. Оксидная компонента, которая имеет толщину в несколько микрон, является рентгеноаморфной и образует общую матрицу. Эта часть включает в себя по меньшей мере смешанные оксиды меди и алюминия и, возможно, кластеры оксида меди. По мере увеличения времени предварительной мехактивации CuAl предшественника концентрация твердого раствора проходит через максимум, CuO - через минимум для шестиминутного образца, концентрация интерметаллидов (Al_4Cu_9 и неизвестная фаза) проходит через максимум для девятиминутного образца (Табл. 11, Рис. 38). Увеличение концентрации оксидного компонента со временем мехактивации связано также с разрушением хрупкого твердого раствора Cu(Al), который образуется уже на стадии мехактивации [141], тем самым увеличивая межфазную площадь металл/газ.

4.1.3. Активность катализаторов в реакции паровой конверсии CO и природа активных поверхностных участков

Температурные зависимости конверсии CO для оксидных катализаторов по сравнению с известным коммерческим аналогом оксидного катализатора (ИК-4-25) [39] приведены на Рис. 39. При близких объемных скоростях ($4200-4400 \text{ ч}^{-1}$ для CuAl керамометаллов и $\sim 5000 \text{ ч}^{-1}$ для ИК-4-25) конверсия CO, по-видимому, выше для ИК-4-25. Степень превращения явно возрастает с увеличением времени мехактивации, и, в случае двенадцатиминутного образца, даже превышает конверсию для катализатора ИК-4-25 достигая величины 45% при 240°C (Рис. 39). Необходимо отметить, что равновесная степень превращения CO при этой температуре составляет около 99% [6].

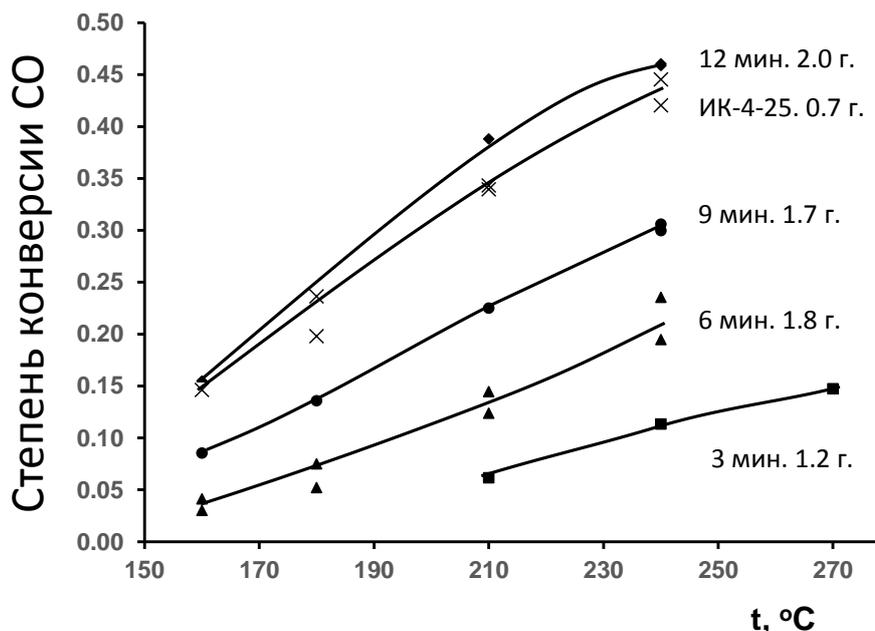


Рис. 39. Температурная зависимость степени превращения СО в реакции паровой конверсии для катализаторов, полученных из предшественников с разным временем МА. Навеска образцов отличается из-за разницы в плотности загрузки.

Из-за разных плотностей керамометаллов правильное сравнение их каталитической активности требует оценки конкретных констант скорости, перечисленных в Табл. 12. При оценке константы скорости использовали уравнение для реактора идеального вытеснения (см. Эксп. часть, формулы и уравнения). Важным параметром является время контакта, которое при одной и той же объемной скорости зависит от объема каталитического слоя. В случае оксидных катализаторов следует учитывать их гораздо более высокую плотность из-за присутствия металлических частиц. Это приводит к существенному уменьшению объема каталитического слоя при сопоставимых весах катализатора (Табл. 12). Оцененная константа скорости (k , с^{-1}) при 240°C монотонно возрастает с увеличением времени предварительной мехактивации с 3 до 12 мин. примерно в 2.5 раза, но остается ниже, чем для пористого оксидного катализатора (Табл. 12). Стабильность катализаторов изменяется аналогичным образом, в то время

как стабильность ИК-4-25 выше. Отметим, что после оценки стабильности в течение 20 час объем катализаторов существенно не менялся. Очевидно, что ключевым фактором, определяющим активность катализатора, является удельная поверхность; в среднем ее значение для оксидного катализатора выше на порядок (Табл. 12).

Таблица 12. Каталитические свойства CuAl керамометаллов и катализатора ИК-4-25 при температуре 240°C (фракция 0.14-0.25 мм.). $\delta_{\text{кат}}$ – плотность каталитического слоя; Cu/(Cu+Al) – из данных РФЭС.

Образец	m, г	$\delta_{\text{гранул}}$, г/см ³	$\delta_{\text{кат}}$ г/см ³	k, с ⁻¹	Стабиль- ность, о.е.	Уд. пов-ть, м ² /г	k/(m*S), с ⁻¹ ·м ⁻²	Cu/ (Cu+Al)
CuAl-3	1.24	4.24	~2.3	2.8	0.6	14.4	0.2	0.59
CuAl-6	1.79	4.22	~2.2	3.3	0.8	9.9	0.2	0.51
CuAl-9	1.71	4.00	~2.1	4.8	0.8	9.0	0.3	0.52
CuAl-12	2.00	3.87	~2.0	7.8	0.9	15.7	0.2	0.59
ИК-4-25	0.70	2.00	~1.0	9.1	~1	121	0.1	0.39

Однако активность (отнесенная к единице поверхности) оксидных катализаторов в 2-3 раза выше по сравнению с ИК-4-25 (см. Табл. 12: k/(m*S)). Это означает, что концентрация активных центров (атомы меди) [25, 166] на поверхности керамометаллических катализаторов существенно выше. Это подтверждается данными РФЭС, согласно которым концентрация меди на поверхности всех керамометаллических катализаторов после каталитических испытаний выше по сравнению с ИК-4-25 (Табл. 12). Следует отметить, что восстановление этих катализаторов при их активации перед каталитическим экспериментом снижает поверхностную концентрацию меди, но общая тенденция сохраняется. Аналогичным образом в различных оксидах с перовскитной структурой поверхностная

концентрация меди оказалась примерно в два раза выше по сравнению с другими медьсодержащими катализаторами для паровой конверсии СО [167].

Более подробный анализ показал, что изменения концентрации меди на поверхности (~ 30%) не столь выражены, как изменения активности (~ 200%) (Табл. 12). Таким образом, можно предположить, что различия между катализаторами обусловлены не только концентрацией активных центров, но и значительной разницей в активности этих центров. Более подробно этот вопрос будет обсужден ниже.

Как показал метод РФА, образцы керамометаллических катализаторов после испытаний имеют почти такой же фазовый состав, что и исходные образцы, за исключением CuO , который превращается в металлическую медь в результате восстановления образцов (Рис. 40). С увеличением времени мехактивации средний размер кристаллитов твердого раствора уменьшается с 25-34 нм до ~ 11 нм, а интерметаллид Al_4Cu_9 - от 33-46 до 14-19 нм, Размер металлических медных частиц изменяется немонотонно. Сначала он уменьшается с 17-24 (3 мин. МА) до 7-10 нм для 6-минутного образца, а затем увеличивается до 28-40 нм для 12-минутного образца. Однако следует подчеркнуть, что РФА не может отличить частицы металлической меди, образованной на поверхности оксидной оболочки частиц и ее кристаллитов, расположенных в металлическом ядре керамометаллов. Кроме того, РФА не способен обнаруживать частицы размером менее 2 нм. Поэтому, можно полагать, что наблюдаемая по данным ЯМР в исходных керамометаллах металлическая медь находится в рентгеноаморфном состоянии (см. Рис. 32-35).

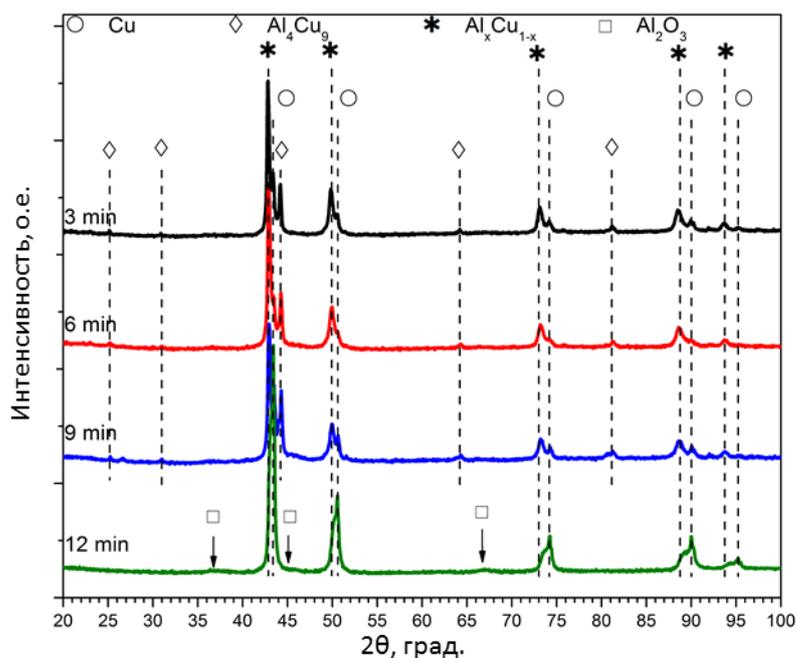


Рис. 40. Дифракционные картины CuAl керамометаллов с разным временем мехактивации после восстановления водородом (270°C) и каталитических испытаний. Символы обозначают пики, соответствующие следующим фазам: * – твердый раствор алюминия в меди, Al_xCu_{1-x} , ◇ – интерметаллид Al_4Cu_9 [24-0003], ○ – Cu [04-0836], □ – Al_2O_3 .

Сравнение значений констант, отнесенных к единице поверхности металлической меди, оцененных из данных РФЭС, и концентрации интерметаллида Al_4Cu_9 в керамометаллах, выявило довольно хорошую корреляцию этих величин (Рис. 41), при этом в двух керамометаллах это значение превышает данный показатель катализатора ИК-4-25. Заметим, что неизвестная интерметаллидная фаза также имеет максимальную концентрацию в девятиминутном образце (Рис. 35), который обладает наибольшей активностью. Это говорит о том, что высокоактивные участки металлической меди расположены на поверхности различных медных и алюминиевых сплавов, а точнее, на поверхности оксидной оболочки, покрывающей эти сплавы. Активность таких центров значительно выше по сравнению с известными, поэтому их структура должна иметь некоторые отличительные особенности. Скорее всего, эти центры связаны с

высокодисперсной медью, имеющей кластерную структуру. Существенное различие в активности на единицу поверхности металлической меди наблюдали и в более ранних работах [25, 167, 168].

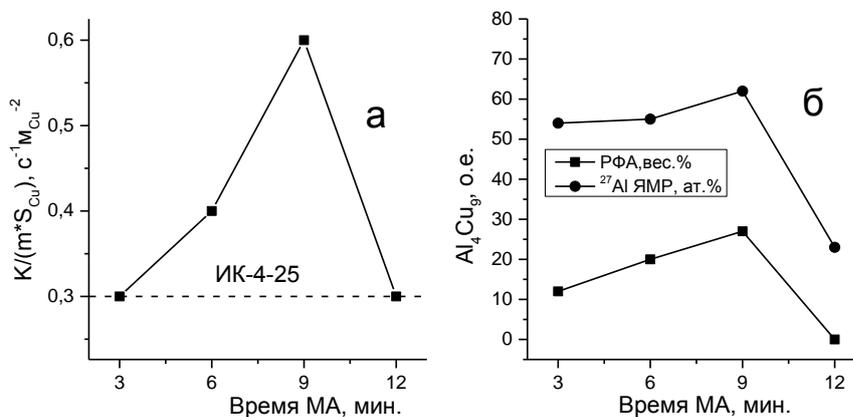


Рис. 41. Влияние времени мехактивации CuAl предшественника на активность катализатора в отношении на единицу поверхности меди в сравнении с катализатором ИК-4-25 (пунктирная линия) (а) и относительное содержание интерметаллида Al_4Cu_9 в соответствии с данными РФА и ЯМР (содержание алюминия в керамометаллах по сравнению с другими фазами) (б).

В более ранних работах по паровой конверсии метанола для катализаторов, синтезированных из $AlCuFe$ сплавов, был сделан вывод о наличии «частиц диспергированной меди, которые не могут быть обнаружены методом РФА» [77]. Позднее присутствие дисперсных частиц связывали с образованием тонкого оксидного слоя на поверхности сплава $AlCuFe$, который стабилизирует диспергированные частицы меди [78]. Влияние субстрата на свойства таких наночастиц (кластеров) обусловлено не только их стабилизацией, но и частичным искажением структуры и изменением химических свойств из-за сильного взаимодействия с носителем [169].

Поверхностную структуру интерметаллида Al_4Cu_9 , подробно описанную в работе [150], можно использовать в качестве примера для анализа влияния таких сплавов на образование нанодисперсных структур металлической меди на их поверхности. Так, для грани (110) алюминий разделяет металлическую медь на мелкие агрегаты, от двух до нескольких десятков атомов меди. Хорошо известно, что объемное окисление алюминиевых сплавов переходными металлами затруднено образованием плотного оксидного слоя. Образование подповерхностного слоя при гидротермальной обработке и прокаливание на воздухе может сопровождаться появлением оксидных наноструктур, отличающихся от структур объемных оксидов, наблюдаемых структурными методами. В ходе восстановительных обработок медь изменяет свое окисленное состояние на металлическое, в то время как алюминий восстанавливаться не будет. Это должно стабилизировать наночастицы меди, которые обладают повышенной каталитической активностью. Аналогичные стабильные наноконпозиты $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, которые образуются при восстановлении водородом смешанных оксидов меди и алюминия со структурой делафоссита, приводятся в литературе [156].

Более крупные частицы металлической меди, обнаруженные методом РФА в окисленных керамометаллах, наиболее вероятно сформированы из оксида меди [78]. Отсутствие строгой корреляции между концентрацией интерметаллида или меди на поверхности и активностью может быть вызвано изменениями соотношения дисперсной и более активной нанодисперсной меди, стабилизированной на поверхности интерметаллида в зависимости от свойств предшественника.

4.1.4. Влияние пористой структуры на прочность и активность

Объем микро- и мезопор в керамометатических катализаторах невелик ($0.01\text{-}0.04 \text{ см}^3/\text{г}$) (Табл. 13). Он намного ниже в сравнении с оксидным аналогом ($0.25 \text{ см}^3/\text{г}$). Это определяет гораздо более высокую удельную

поверхность последнего (Табл. 13). Однако объем макропор (>0.1 мкм) оксидного катализатора, оцененный по разности между общим объемом пор и объемом мезопор, близок к нулю, тогда как для керамометаллических катализаторов он равен $0.04-0.07$ см³/г (Табл. 13). Макропоры керамометаллов размером до десятков микрон хорошо видны как черные пятна на изображениях СЭМ (Рис. 37). Эти макропоры расположены между частицами. Мезопоры в свою очередь локализованы в оксидных оболочках. Объем макропор изменяется немонотонно и обратно пропорционально изменению прочности керамометаллов. Девятиминутный образец имеет минимальную прочность (Табл. 13). Однако, несмотря на развитую структуру макропор, которая обычно приводит к уменьшению прочности катализатора, общая прочность керамометаллов сравнима с прочностью оксидного катализатора (8 МПа).

Таблица 13. Текстурированный и механические свойства керамометаллов и катализатора ИК-4-25.

Образец	Время МА, мин.	Уд. Пов-ть, м ² /г	V _{meso} , см ³ /г	V _{macro} , см ³ /г	Прочность, МПа
CuAl-3	3	14.4	0.02	0.05	10.5
CuAl-6	6	9.9	0.01	0.06	9.9
CuAl-9	9	9.0	0.02	0.07	7.7
CuAl-12	12	15.7	0.04	0.04	9.7
ИК-4-25	-	122	0.25	<0.001	8.0

Развитая макропористая структура должна усилить диффузионную проницаемость гранул, которые являются традиционной формой для промышленного катализа [167]. Высокая диффузионная проницаемость будет выравнивать наблюдаемую активность крупной фракции

керамометаллических катализаторов и оксидного катализатора. Действительно, константа скорости реакции паровой конверсии СО с использованием в качестве катализатора мелкой фракции керамометалла (12 мин. МА) была ниже в сравнении с результатами для оксидного катализатора, тогда как для крупной фракции (Рис. 42) наблюдалась противоположная тенденция: константа скорости реакции при испытании керамометаллических гранул размером $3 \times 5 \times 5$ мм ($k = 5.1 \text{ с}^{-1}$) превышает более чем на 20% этот параметр для гранулированного оксидного катализатора ($k = 4.4 \text{ с}^{-1}$). Таким образом, при переходе от мелкой к крупной фракции константа скорости реакции для керамометалла уменьшается на 35%, а для оксидного катализатора - на 52%. Отметим также, что плотность керамометаллов ($\sim 4 \text{ г/см}^3$) существенно выше плотности ИК-4-25 ($\sim 2 \text{ г/см}^3$), тогда как для известных оксидных катализаторов плотность еще ниже ($\sim 1 \text{ г/см}^3$), что компенсируется их высокой активностью на единицу массы. Эти факторы являются важными аргументами, свидетельствующими о том, что керамометаллические катализаторы являются перспективными для паровой конверсии СО.

Выщелачивание, которое способствует образованию дополнительных наноструктур на основе меди, может являться дополнительным фактором, увеличивающим концентрацию поверхностно-активных центров [170]. При паровой конверсии метанола на катализаторах, синтезированных из сплавов AlCuFe, мягкое выщелачивание раствором Na_2CO_3 (5 %) в течение четырех часов приводит к существенному увеличению активности [77, 78]. В нашем исследовании аналогичная обработка керамометаллических гранул также дала более чем двукратное увеличение активности катализатора (Рис. 42).

Этот эффект может быть также связан с наличием обогащенных алюминием слоев на поверхности сплавов CuAl [150]. Во время окислительной обработки такой слой будет окисляться и частично блокировать поверхность металлической меди. При выщелачивании алюминия блокирование поверхности будет уменьшаться, а активность будет

увеличиваться. Не исключено, что уменьшенная активность для образцов, активированных в течение 3 и 6 мин, независимо от относительно высокой концентрации интерметаллида (Рис. 41), связана с высокой концентрацией алюминия в поверхностном слое, которая уменьшается с увеличением времени МА время до 9 и 12 мин.

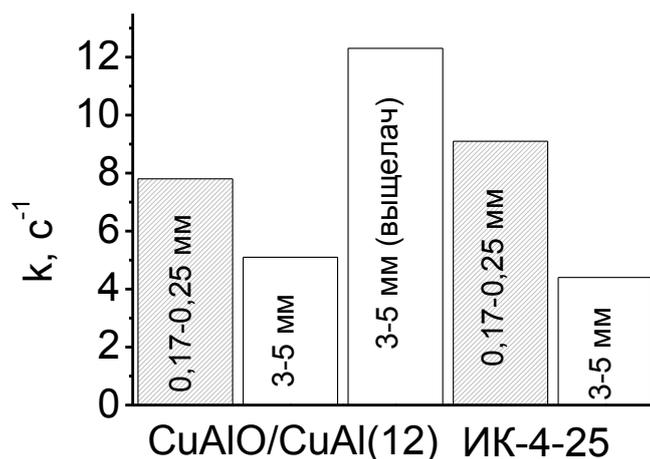


Рис. 42. Активность мелких и крупных фракций различных катализаторов в реакции паровой конверсии CO (240°C , $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2 = 8:42:50$).

Для наиболее активного керамометалла CuAlO/CuAl (МА 12 мин) эффективный коэффициент линейного теплового расширения для температурного диапазона $25\text{-}500^\circ\text{C}$ был равен $\sim 10 \times 10^{-6}$ (град^{-1}). Для других керамометаллов он варьировался в диапазоне от 9 до 28×10^{-6} (град^{-1}) в зависимости от времени мехактивации для порошкообразного предшественника, что влияло как на отношение металл/оксид, так и на объем пор керамометаллов. В целом, диапазон изменения коэффициента теплового расширения позволяет выбирать такие условия синтеза, которые защищают керамические покрытия от растрескивания и потери соединения с металлическими конструкционными элементами (микрочанальные пластины, фольги и т.д.). Таким образом, керамометаллические катализаторы являются

перспективными для использования в компактных устройствах для получения водорода.

4.1.5. Заключение

Эволюция структуры и микроструктуры керамометаллов CuAlO/CuAl , синтезированных путем механохимической активации смеси $\text{Cu}+\text{Al}$ ($\text{Cu}:\text{Al} = 87:13$ вес.%) с последующей гидротермальной обработкой, приводящей к интеграции порошка в монолит, и дальнейшей прокалкой изучали в зависимости от времени МА. Было показано, что CuAl керамометаллы имеют микроструктуру, в которой металлические ядра, содержащие сплавы алюминия и меди, окружены оксидной матрицей, содержащей оксиды меди и рентгеноаморфные смешанные оксиды меди и алюминия. Исследование показало, что концентрация интерметаллида Al_4Cu_9 в керамометаллах и их активность, отнесенная к единице поверхности, с увеличением времени МА изменяются аналогично. Высокая концентрация, а также высокая удельная активность металлической меди, расположенных в оксидной оболочке, покрывающей интерметаллические ядра, по-видимому, обусловлены их высокой дисперсностью.

Активность и текстурно-механические свойства керамометаллов сравнивали с активностью и текстурно-механическими свойствами оксидного катализатора, содержащего смешанные оксиды меди, цинка и алюминия. Было показано, что константа скорости химической реакции, отнесенная на единицу объема катализатора, для мелкодисперсной (0.14-0.25 мм) фракции оксидного катализатора превосходит таковую для керамометаллических катализаторов благодаря развитой микропористой структуре, которая обеспечивает почти на порядок большую удельную поверхность по сравнению с керамометаллами. Однако макропористая структура такого катализатора развита недостаточно. В результате константа скорости химической реакции для крупной (3-5 мм) фракции керамометаллического катализатора уменьшается в меньшей степени по

сравнению с оксидным катализатором, поэтому их активность становится сравнимой. В среднем, керамометаллические гранулы обладают в два раза более высокой плотностью по сравнению с оксидным катализатором. Мягкое выщелачивание вызывает дополнительное увеличение активности гранулированного керамометаллического катализатора.

Большое количество металлических частиц обеспечивает высокую теплопроводность керамометаллов и позволяет построить реактор с регулируемым температурным профилем вдоль слоя катализатора, что очень важно для обеспечения максимальной эффективности процесса не только паровой конверсии CO, но и любого экзотермического процесса, имеющего ограничения на равновесие или селективность.

4.2. AlCuFe пористые керамометаллы

4.2.1. Фазовый состав и микроструктура керамометаллов

Керамометаллы CuFeAlO/CuFeAl, полученные из продуктов МА в ходе окислительных обработок, содержат металлические фазы: Al₄Cu₉, Al₄Cu, металлическую медь и следовые количества железа, а также оксидные фазы тенорита CuO и шпинели (обозначена М) (Рис. 43а). Точно идентифицировать фазу затруднительно из-за уширения пиков. Полученная величина параметра решетки шпинели (~8.32 Å) является промежуточной между параметрами магнетита Fe₃O₄ (a = 8.396 Å) и шпинели CuFe₂O₄ (a = 8.349 Å). С увеличением времени МА предшественника в синтезированных из них керамометаллах снижается концентрация CuO, а шпинели – растет (Рис. 44). В металлической части композитов снижается концентрация интерметаллида Al₄Cu₉, при этом Al₄Cu обнаружен только у образца, активированного в течение 6 минут. А для образцов после 9 и 12 минут МА наблюдается только металлическая медь с небольшим (менее 0.01 по стехиометрии) содержанием алюминия, то есть Al_xCu_{1-x}. Это следует из небольшого изменения параметра решетки (Cu, a=3.615Å) до a=3.613Å.

Основные тенденции в изменении состава металлической компоненты (Рис. 44) совпадают с тенденциями, характерными для металлического AlCuFe предшественника [171].

Средние размеры ОКР следующим образом: параметр интерметаллида уменьшается с 32 до 20 нм; для меди – с 29 до 15 нм; для шпинели – с 7 до 4 нм; для оксида меди растет от 14 до 20 нм. Средние размеры ОКР металлических фаз керамометаллов заметно выше, чем у исходных предшественников [171].

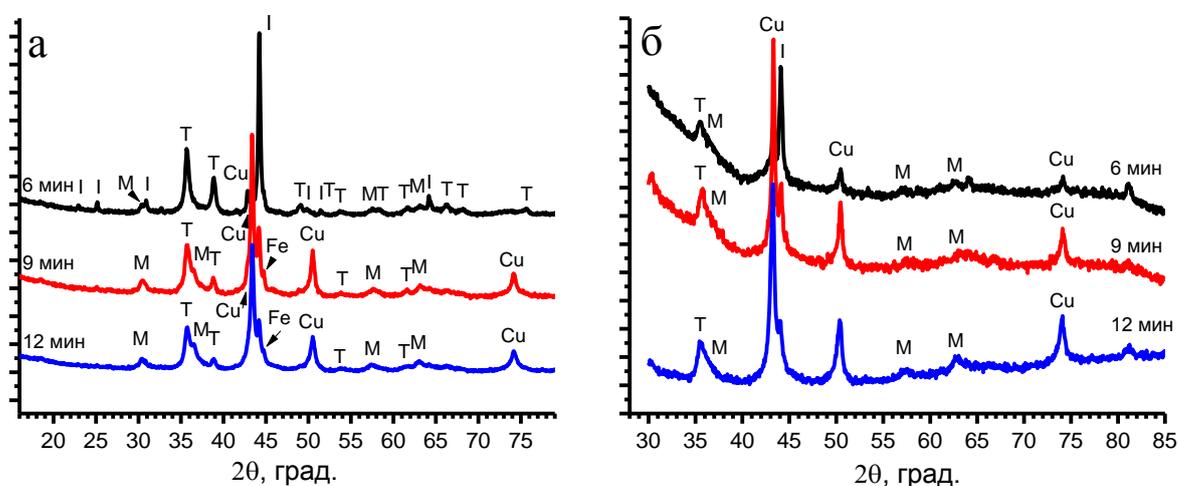


Рис. 43. Рентгенограммы керамометаллов CuFeAlO/CuFeAl, полученных из AlCuFe предшественника при различных временах МА. а) До испытаний, б) – после испытаний. Фазы: интерметаллид Al₄Cu₉ (I); твердый раствор на основе меди Al_xCu_{1-x} (Cu); тенорит CuO (Т); шпинель (М); железо (следы) (Fe).

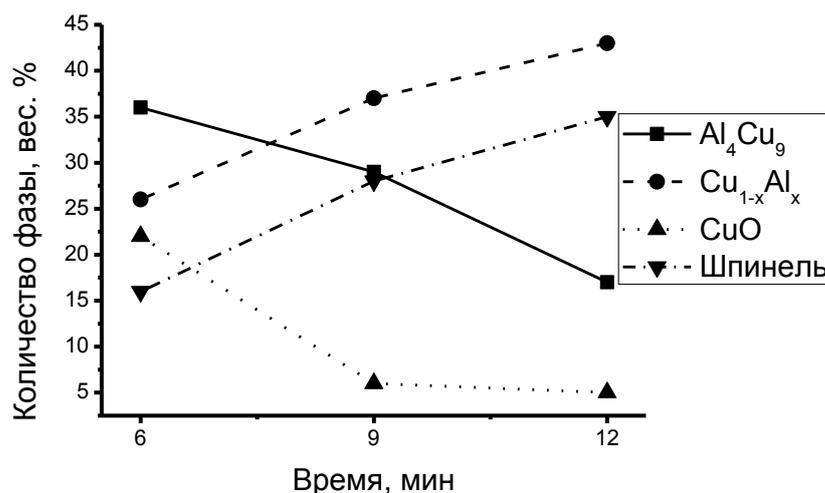


Рис. 44. Изменение концентрации различных фаз в керамометаллах CuFeAlO/CuFeAl по данным рентгеноструктурного анализа (программа TOPAS) от времени предварительного механохимического сплавления предшественника CuFeAl.

На Рис. 45 приведены микрофотографии поверхности шлифованных керамометаллических образцов CuFeAlO/CuFeAl, полученных из предшественников при различных временах МА. Микрофотографии Рис. 45б, 45г и 45е получены с большим увеличением от участков поверхности, расположенных в центре фрагментов, представленных микрофотографиями Рис. 45а, 45в и 45д. соответственно. На микрофотографиях Рис. 45а и 45б видны светлые частицы размером 10-20 мкм, вкрапленные в серую матрицу. Светлые частицы являются металлическим ядрами, состоящими из сплава CuFeAl, а серая матрица состоит из смешанной оксидной фазы, поскольку эмиссия ОЭ из металлической фазы существенно выше, чем из оксидной. С увеличением времени МА оксидная матрица разрушается и на микрофотографиях видны частицы оксидной и металлической фаз размером 2-3 мкм Рис. 45в, 45г и Рис. 45д, 45е.

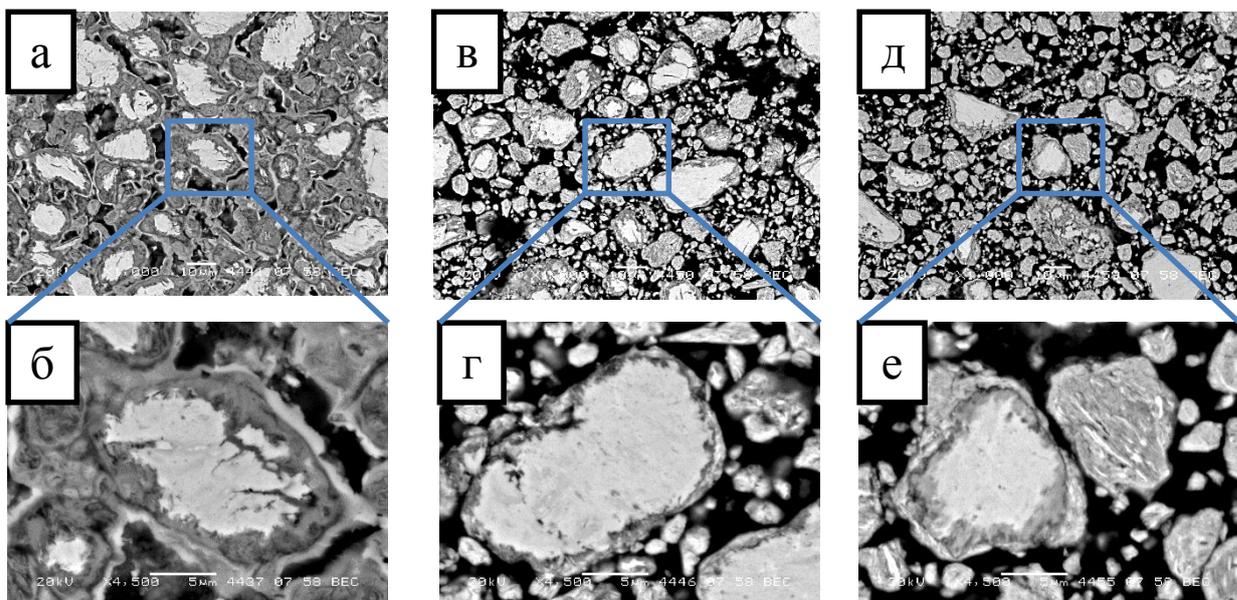


Рис. 45. Микрофотографии поверхности шлифованных керамометаллических образцов CuFeAlO/CuFeAl , полученных из предшественников при различных временах МА: а,б – 6 мин, в,г – 9 мин, д,е – 12 мин. Изображения получены при различных увеличениях в режиме обратно отраженных электронов.

4.2.2. Текстурно-механические свойства керамометаллов

Полученные керамометаллы обладают развитой пористой структурой. С увеличением времени МА предшественника общий объем пор керамометаллов, оцененный из данных истинной и кажущейся плотности снижается, а объем мезопор, оцененный из данных изотерм адсорбции, у керамометаллов возрастает (Табл. 14). Удельная поверхность изменяется в пределах с ~ 10 до ~ 23 $\text{м}^2/\text{г}$ (Табл. 14). Необходимо отметить, что удельная поверхность металлической компоненты керамометаллов как правило, не превышает 1 $\text{м}^2/\text{г}$. Поэтому наблюдаемая удельная поверхность определяется оксидной компонентой. Оценка удельной поверхности оксидной компоненты с учетом состава керамометаллов (Рис. 44) показывает, что она возрастает примерно с 25 до $50-60$ $\text{м}^2/\text{г}$ с увеличением времени МА. Это свидетельствует о том, что мезопористая структура оксидного слоя у образца, активированного в течение 6 минут, существенно отличается от пористой

структуры образцов, активированных в течение 9 и 12 минут. Действительно, анализ распределения мезопор по размерам (Рис. 46) выявил, что для керамометаллов, предшественники которых были активированы в течение 9 и 12 минут, узкий максимум распределения лежит в области 4-5 нм. В то время как у 6 мин образца имеется два пика: один – в той же области и имеет небольшую интенсивность, а другой – с широким распределением в области 9-15 нм (Рис. 46). Такое существенное различие может быть обусловлено различием свойств продуктов МА [171]. Для 6 мин образца в предшественнике сохраняется металлический алюминий, который при термообработке на воздухе может взаимодействовать медью. Экзотермический пик образования интерметаллидов для этого образца наблюдали в [171]. Это приводит к спеканию пористого оксида в керамометалле при прокаливании. При более длительном времени МА предшественника, твердофазная реакция взаимодействия алюминия и меди протекает на стадии МА. Прокалка не приводит к перегревам и спеканию оксидной компоненты у этих керамометаллов.

Таблица 14. Характеристики пористой структуры и прочность.

Время МА, мин.	V_{Σ} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г	V_{macro} , см ³ /г	Уд. Пов-ть, м ² /г	Прочность , МПа	Кажущ. плотность гранул, г/см ³	Истинная плотность , г/см ³
6	0.069	0.019	0.050	10.4	14.3	3.9	4.7
9	0.042	0.026	0.016	23.2	26.3	4.0	4.8
12	0.044	0.028	0.016	22.7	34.1	3.6	4.8

Объем макропор у образца 6 мин заметно больше, чем у остальных керамометаллов (Табл. 14). Максимальные размеры макропор, судя по

электронно-микроскопическим снимкам (Рис. 45, черные пятна), достигают 5-10 мкм. Необходимо отметить, что характеристики пористой структуры, отнесенные к единице массы, не отражают особенность свойств керамометаллов по сравнению с большинством оксидных катализаторов. Последние обычно имеют существенно (в 1.5-2 раза) меньшую истинную, кажущуюся и, следовательно, меньшую насыпную плотность, чем керамометаллы (Табл. 14). Поэтому текстурные характеристики, отнесенные к единице объема каталитического слоя являются вполне сопоставимыми с оксидными катализаторами [172]. Прочность, в первом приближении, увеличивается со снижением общего объема пор и макропор, что соответствует общей тенденции взаимосвязи между прочностью и пористостью [67]. В целом, прочность на раздавливание тройных систем существенно выше, чем у большинства катализаторов конверсии СО и керамометаллических катализаторов CuAlO/CuAl [10].

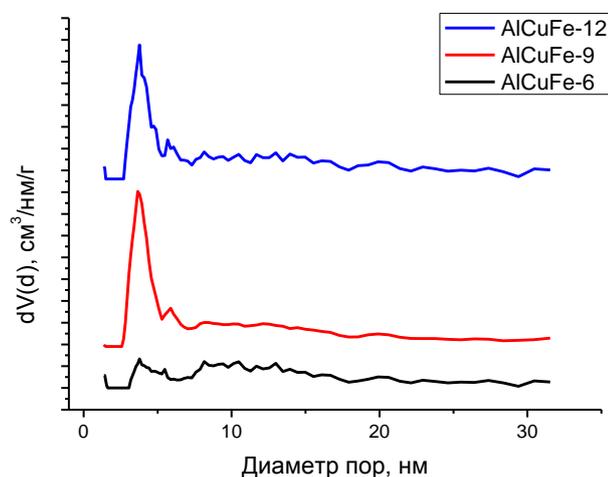


Рис. 46. Распределение мезопор по размерам.

4.2.3 Каталитические свойства керамометаллов

Константы скорости (k) в реакции паровой конверсии СО, отнесенные к единице объема, с увеличением времени МА проходят через небольшой максимум при 240°C, обусловленный либо большей удельной поверхностью,

либо немонотонным изменением кажущейся плотности керамометаллических гранул (Табл. 15). При отнесении к единице поверхности катализатора константы снижаются примерно в 3 раза с увеличением МА от 6 до 9 минут, а дальнейшая активация в течение 12 минут не приводит к существенным изменениям величины константы (Табл. 15). Уровень удельной активности катализаторов, активированных в течение 9 и 12 минут, сопоставим с активностью катализатора ИК-4-25, использованного в качестве сравнения в [172].

Таблица 15. Активность керамометаллических катализаторов CuFeAlO/CuFeAl в реакции паровой конверсии СО. Представлены константы скорости, вычисленные с использованием модели реактора идеального вытеснения, отнесенные на единицу объема катализатора (k) и на единицу поверхности ($k/(m \cdot S_{уд})$).

Образец (навеска, объем фракции, насыпной вес)	210°C		240°C	
	k, c^{-1}	$k/(m \cdot S_{уд}), m^{-2} \cdot c^{-1}$	k, c^{-1}	$k/(m \cdot S_{уд}), m^{-2} \cdot c^{-1}$
AlCuFe-6, (1.3 г, 0.75 мл; 1.73 г/мл)	1.3	0.10	4.0	0.30
AlCuFe-9, (1.7 г, 0.89 мл; 1.9 г/мл)	1.1	0.03	4.2	0.10
AlCuFe-12, (1.4 г, 0.75 мл; 1.87 г/мл)	0.8	0.03	3.0	0.09

По данным РФА (Рис. 43б) у образцов керамометаллов после испытаний фазовый состав металлической части остается практически без изменений. Общее количество фаз, и изменение фазового состава с увеличением времени МА сохраняются, как у предшественников. В оксидной части происходят существенные изменения. Значительно снижается концентрация оксида меди (в 7 раз у 6 мин и в 3 раза у остальных). А

концентрация оксида со структурой шпинели, наоборот, увеличивается, особенно у образца, активированного в течение 6 минут (примерно в 2 раза).

Сопоставление удельной активности и концентрации окристаллизованного интерметаллида Al_4Cu_9 у керамометаллов (Рис. 47) показывает, что эти величины снижаются с увеличением времени МА. Такие же тенденции в изменении активности и концентрации интерметаллида наблюдались и для двойных керамометаллов $CuAlO/CuAl$ ранее [172]. Можно полагать, что в обоих случаях существенный вклад в активность вносят рентгеноаморфные субнаночастицы (кластеры) меди, локализованные преимущественно на поверхности оксидного слоя интерметаллидов. В принципе, достаточно хорошее соответствие с активностью также имеется для концентрации оксида меди в исходных катализаторах (Рис. 44, Табл. 15). Однако, для двойных керамометаллов взаимосвязь между активностью и концентрацией оксида меди не наблюдали [172].

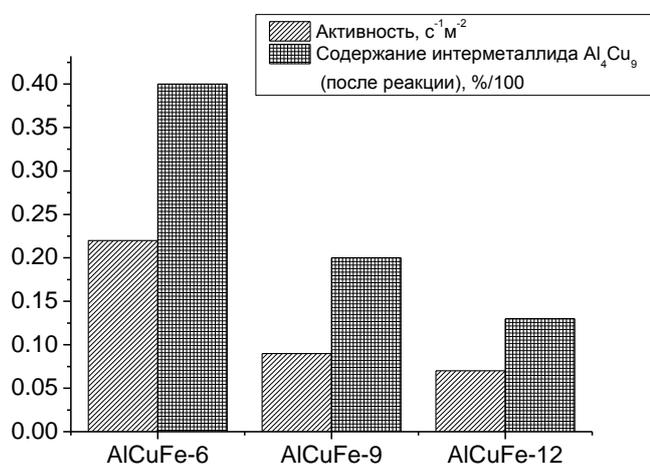


Рис. 47. Изменение активности ($240\text{ }^{\circ}C$) и концентрации интерметаллида у образцов керамометаллов после испытаний по данным рентгеноструктурного анализа (TOPAZ).

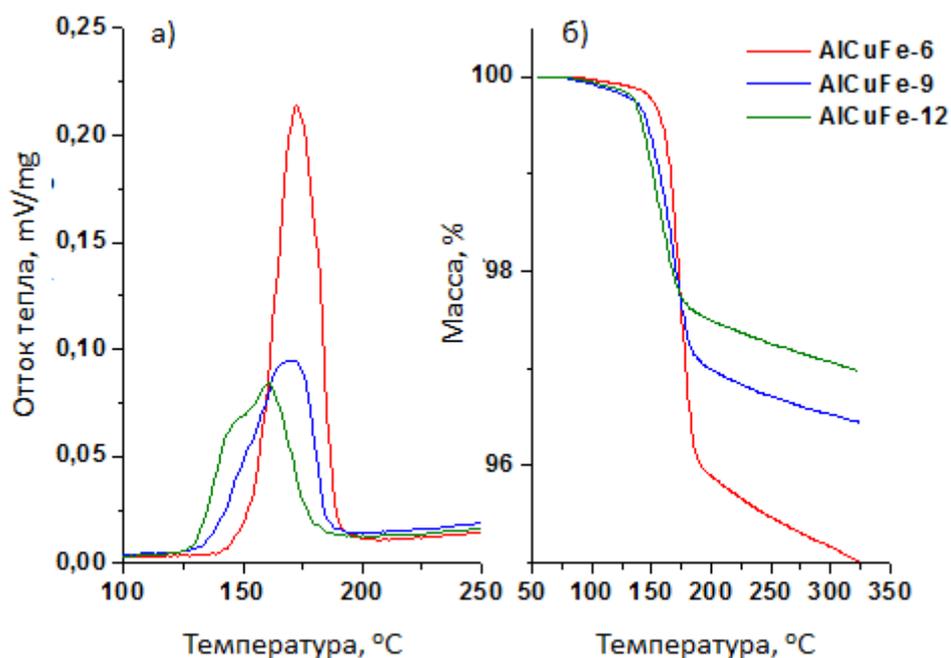


Рис. 48. ДТГ и ДСК-кривые восстановления образцов AlCuFe-6, 9, 12 в смеси водорода и аргона ($H_2:Ar=1:3$).

На Рис. 48, представлены ТГ-ДСК кривые восстановления образцов AlCuFe-6, 9, 12 в смеси водорода и аргона ($H_2:Ar=1:3$). Экзотермический эффект на кривой ДСК в области 130-190°C (Рис. 48) относится к восстановлению оксидных соединений меди [173–175]. Этот эффект сопровождается потерей массы от 2.1 до 2.5 и 3.8% (Табл. 16). Нагревание в области температур 200-350°C сопровождается потерей массы (0.5-0.9%). Скорее всего, этот процесс связан с восстановлением катионов Fe^{3+} в Fe^{2+} [176, 177]. Вопрос о природе смешанных оксидных соединений меди и железа на основании данных ТПВ остается дискуссионным. По данным [177] максимум в области 180°C с плечом ~160°C соответствует переходу $CuO \rightarrow Cu^0$, а максимум в области ~340°C с плечом ~300°C - переходу $CuFe_2O_4 \rightarrow Cu + Fe_3O_4$. По данным [176] восстановление оксида меди происходит при температуре 270-280°C, при 160-170°C восстанавливается ультрадисперсный оксид меди, а при 185-205°C – железомедная шпинель. Пик при 235°C не был идентифицирован. По данным [173] восстановление

оксида меди происходит при $\sim 200^{\circ}\text{C}$, а смешанной Cu-Fe шпинели – при $\sim 260^{\circ}\text{C}$. Наблюдаемые нами пики ТПВ ближе к тем, что наблюдали для медь-цинк-алюминиевого катализатора с низкотемпературными максимумами в области $\sim 160^{\circ}\text{C}$ и 180°C [178], отнесенные к ультрадисперсному оксиду меди.

Таблица 16. Результаты термического анализа для AlCuFe керамометаллов.

Образец	Навеска образца, мг	Потеря массы по ТГ, %	Количество ат. О (Cu^0), вышедшего из структуры, ммоль/г образца ($\text{УКА}/\text{Cu}^0$)	Количество О (Cu^0), вышедшего из структуры, ммоль/ м^2 образца
AlCuFe-6	66.18	3.83	2.40 (0.09) 0.04	0.231
AlCuFe-9	65.63	2.51	1.57 (0.06) 0.06	0.067
AlCuFe-12	65.11	2.07	1.30 (0.05) 0.23	0.057

Таким образом, наблюдаемые пики при $\sim 140\text{-}180^{\circ}\text{C}$ скорее всего относятся к высокодисперсным оксидам меди (кластерам) на поверхности интерметаллида. Данный вывод подтверждается результатами исследований AlCuFe предшественника, согласно которым при механохимическом сплавлении преобладают два типа металлических сплавов. Один из них связан с Cu-Al сплавами, включая интерметаллид Al_4Cu_9 , а другой – с рентгеноаморфными соединениями железа. Данные типы плохо смешиваются друг с другом, поэтому при окислительных обработках они образуют два типа оксидов: на основе рентгеноаморфных оксидов меди и алюминия, образующихся на поверхности интерметаллидов, а также на основе оксидов железа (шпинели). Формирующиеся на поверхности

интерметаллидов кластеры меди и алюминия могут обладать высокой активностью.

Методом DFT вычислений в работе [179] было показано, что кластеры Cu_5 могут окисляться в присутствии воды и легко восстанавливаться до металла, что очень важно, поскольку именно в металлическом состоянии медь активна в реакции паровой конверсии CO. Более крупные кластеры Cu_9 , Cu_{20} более устойчивы в окисленном состоянии и, следовательно, менее активны. Таким образом, если на поверхности оксидной пленки интерметаллидов действительно могут стабилизироваться кластеры меди определенного состава, это может способствовать значительному увеличению активности керамометаллов [172].

4.2.4. Заключение

Было изучено влияние механохимической активации на эволюцию структуры и микроструктуры пористых керамических катализаторов, синтезированных из порошкообразных Al-Cu-Fe сплавов с атомным соотношением Al:Cu:Fe = 21:36:43, а также ее влияние на каталитические свойства полученных катализаторов в реакции паровой конверсии CO. Показано, что синтезированные керамометаллические катализаторы имеют высокую кажущуюся и истинную плотность, высокую прочность и развитую структуру макропор. Было обнаружено, что композиты имеют микроструктуру, состоящую из металлических частиц, окруженных оксидной матрицей. При увеличении времени МА предшественника уменьшается содержание интерметаллида Al_4Cu_9 и возрастает содержание твердого раствора алюминия в меди $\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x}$. Оксидная оболочка исходных композитов содержит оксид меди и фазу со структурой шпинели. Было установлено, что константа скорости реакции паровой конверсии и концентрация интерметаллида изменяются аналогичным образом.

Выводы

1. Проведено исследование влияния механохимической активации на структурные свойства металлических порошкообразных CuAl и AlCuFe сплавов. Показано, что, несмотря на избыточное содержание меди в исходной смеси твердофазная реакция протекает через формирование фаз с избыточным содержанием алюминия. Для тройной системы процессы взаимодействия алюминия с медью и железом протекают в основном, параллельно.

2. Синтезирована серия керамометаллов на основе CuAl и AlCuFe сплавов и исследованы их текстурно-механические и структурные свойства. Показано, что с увеличением времени механохимической активации порошкообразного предшественника они меняются немонотонно. Для CuAl систем в образце CuAl-9 прочность и удельная поверхность проходят через минимум, при этом объем макропор проходит через максимум, в образце CuAl-6 объем мезопор проходит через максимум. Прочность полученных керамометаллов находится в диапазоне 7.5–11 МПа; удельная поверхность – 9-16 м²/г. Для AlCuFe систем с увеличением времени МА возрастает прочность, и общий объем пор, удельная поверхность и объем мезопор проходит через максимум в образце AlCuFe-9. Прочность полученных керамометаллов находится в диапазоне 14.5–35 МПа; удельная поверхность – 10-25 м²/г.

3. Проведены каталитические испытания керамометаллов. Выявлена взаимосвязь константы скорости реакции паровой конверсии СО, отнесенной к единице поверхности, с содержанием в керамометаллах интерметаллида Al₄Cu₉. При этом, средний показатель констант скорости для CuAlO/CuAl керамометаллов оказался выше, чем у керамометаллов тройного состава AlCuFeO/AlCuFe.

4. Сопоставлены свойства наиболее активного керамометалла CuAl-9 с промышленным оксидным CuZnAl катализатором (ИК-4-25). Показано что мелкая фракция керамометалла CuAl-9 обладает меньшей активностью из-за

низкой удельной поверхности. Гранулированные керамометаллический катализатор оказался более активен из-за развитой сети макропор и более высокой плотности.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. 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., Phase evolution during early stages of mechanical alloying of Cu–13wt.% Al powder mixtures in a high-energy ball mill // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 629. P. 343–350.
2. Tikhov S.F., Sadykov V.A., Valeev K.R., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Bepalko Yu.N., Ramanenkau, V.E., Piatsiushyk Y.Y., Dimov S.V., Preparation of porous ceramometal composites through the stages of mechanical activation and hydrothermal partial oxidation of Me–Al powders // *Catal. Today.* 2015. Vol. 246. P. 232–238.
3. К.Р.Валеев, Н.Н.Болдырева, С.Ф.Тихов, Л.С.Довлитова. «Определение фазового состава промежуточных и конечных продуктов синтеза Cu–Al – керамометаллов стехиографическим методом дифференцирующего растворения». *Неорганические материалы*, 2016 г, том 52, №3, с. 374-380.
4. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Salanov A.N., Kaichev V.V., Saraev A.A., Lapina O.B., Sadykov V.A., Design of micro-shell Cu–Al porous ceramometals as catalysts for the water–gas shift reaction // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, № 67. P. 42443–42454.
5. 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., Phase formation during high-energy ball milling of the 33Al–45Cu–22Fe (at.%) powder mixture // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 736. P. 289–296.
6. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V.,

Salanov A.N., Shtertser N.V., Sadykov V.A. Design of ceramometal CuFeAlO_x/CuFeAl composites and their catalytic potential for water gas shift reaction // Mater. Chem. Phys. - 2018. DOI 10.1016@j.matchemphys.2018.09.041

Тезисы на конференциях

1. Tikhov S.F., Minykova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Salanov A.N., Kaichev V.V., Saraev A.A., Andreev A.S., Lapina O.B., Sadykov V.A., Gerasimov K.B., Design of ceramometal Cu-Al with egg-shell microstructure for water-gas shift reaction // XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources" Scientific program - Казань, 2015. - P. 327.
2. Тихов С.Ф., Дудина Д.В., Ломовский О.И., Валеев К.Р., Болдырева Н.Н., Саланов А.Н., Черепанова С.В., Зайковский В.И., Андреев А.С., Лапина О.Б., Садыков В.А., Эволюция фазового состава на начальных стадиях механохимического сплавления порошка Cu-Al(13%) в высокоэнергетической мельнице // Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов. II Всероссийская конференция (с международным участием) - Новосибирск, 2015. - С. 89.
3. S.F. Tikhov, V.A. Sadykov, K.R. Valeev, V.E. Romanenkov, Ya.Ya. Piatsiushik. «Ceramic matrix composites MeAlO/MeAl (Me = Cr, Fe, Co, Cu): synthesis and properties» // 6th International Congress on Ceramics, Dresden, Germany, 2016, 21-25, August.
4. K. Valeev, S. Tikhov, T. Minyukova, S. Cherepanova, A. Salanov, V. Kaichev, A. Saraev, A. Andreev, O. Lapina, V. Sadykov. «Egg-Shell Cu-Al Ceramometal Catalyst for Water-Gas Shift Reaction» // The 4th Internatioanl Scientific School-Conference for young scientists in Memory of Prof. Kurina L.N. «Catalysis: From science to industry», Tomsk, Russia, 2016, 23-27, October.
5. Тихов С.Ф., Садыков В.А., Валеев К.Р., Саланов А.Н., Черепанова С.В., Минюкова Т.П., Романенков В.А., Петюшик Е.Е. «Пористые керамометаллические микробололочные носители и катализаторы на основе

порошкообразных Me-Al (Me = Fe, Cu, Cr, Co) сплавов, полученных механохимической обработкой» // III Российский конгресс по катализу «Роскатализ», Нижний Новгород, Россия, 2017, 22-26 мая.

6. Valeev K.R., Tikhov S.F., Minyukova T.P., Cherepanova S.V., Salanov A.N., Kaichev V.V., Saraev A.S., Andreev A.A., Lapina O.B., Sadykov V.A. “Novel CuAl and FeCuAl Ceramometal Catalysts for WGS reaction” // The 5th International school-Conference for young scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”, Moscow, Russia, 2018, 20-23, May.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность коллегам и соавторам за полезные советы, предоставленные данные и помощь в проведении и обсуждении экспериментов: д.х.н. В.А. Садыкову, к.ф.-м.н. С.В. Черепановой, к.х.н. А.А. Саланову, к.х.н. Н.Н. Болдыревой, д.т.н. Д.В. Дудиной, д.х.н. О.И. Ломовскому, к.х.н. В.И. Заиковскому, д.х.н. О.Б. Лапиной, к.ф.-м.н. В.Е. Романенкову, д.т.н. Ю.Ю. Петюшику, к.х.н. А.С. Андрееву, д.х.н. Т.П. Минюковой, к.х.н. Ю.Н. Беспалко, к.х.н. В.В.Каичеву, к.х.н. А.А. Сараеву, Л.С. Довлитовой, С.В. Димову.

Список литературы

1. Ahmed S., Krumpelt M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. - 2001. - Vol. 26, - № 4. - P. 291–301.
2. Li Y., Fu Q., Flytzani-Stephanopoulos M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts // *Appl. Catal. B Environ.* - 2000. - Vol. 27, - № 3. - P. 179–191.
3. Liu P., Rodriguez J.A. Water-Gas-Shift Reaction on Molybdenum Carbide Surfaces: Essential Role of the Oxycarbide // *J. Phys. Chem. B*. - 2006. - Vol. 110, - № 39. - P. 19418–19425.
4. Hossain M.M., Ahmed S. Cu-based mixed metal oxide catalysts for WGS: Reduction kinetics and catalytic activity // *Can. J. Chem. Eng.* - 2013. - Vol. 91, - № 8. - P. 1450–1458.
5. Mond L., Langer C. pat. 12608 Great Britain, - 1888.
6. Ratnasamy C., Wagner J.P. Water Gas Shift Catalysis // *Cat. Rev.* - 2009. - Vol. 51, - № 3. - P. 325–440.
7. Kochloefl K. Water Gas Shift and COS Removal // *Handbook of Heterogeneous Catalysis* / ed. Ertl G., Knozinger H., Weitkamp G. Weinheim: VCH, - 1997. - P. 1831–1841.
8. Семенова Т.А., Маркин М.И., Харламов Р.В., Сергеев С.П. Справочник азотчика. 2-е изд. / ред. Мельников Е.Я. М.: Химия, - 1986.
9. Tanaka Y., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Eguchi K. Water gas shift reaction over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels // *Appl. Catal. A Gen.* - 2003. - Vol. 242, - № 2. - P. 287–295.
10. Newsome D.S. The Water-Gas Shift Reaction // *Catal. Rev.* - 1980. - Vol. 21, - № 2. - P. 275–318.
11. Chinchin G.C., Logan R.H., Spencer M.S. Water-gas shift reaction over an iron oxide/chromium oxide catalyst. // *Appl. Catal.* - 1984. - Vol. 12, - № 1. - P. 69–88.
12. Lloyd L., Ridler D.E., Twigg M.. The water gas shift reaction // *Catalyst Handbook*, 2nd ed. London: Mansion Publishing House, - 1996. - P. 283–338.

13. Santos M. de S., Albornoz A., Carmo Rangel M. do. The Influence of the Preparation Method on the Catalytic Properties of Lanthanum-doped Hematite in the Ethylbenzene Dehydrogenation // *Studies in Surface Science and Catalysis*. - 2006. - P. 753–760.

14. Matijevic E., Scheiner P. Ferric hydrous oxide sols: III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III)-chloride, -nitrate, and -perchlorate solutions // *J. Colloid Interface Sci.* - 1978. - Vol. 63, - № 3. - P. 509–524.

15. Edwards M.A., Whittle D.M., Rhodes C., Ward A.M., Rohan D., Shannon M.D., Hutchings G.J., Kiely C.J. Microstructural studies of the copper promoted iron oxide/chromia water-gas shift catalyst // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2002. - Vol. 4, - № 15. - P. 3902–3908.

16. Hla S., Duffy G.J., Morpeth L.D., Cousins A., Roberts D.G., Edwards J.H. Investigation of the effect of H₂S on the performance of an iron/chromium-based high-temperature water–gas shift catalyst using simulated coal-derived syngas // *Catal. Commun.* - 2009. - Vol. 10, - № 6. - P. 967–970.

17. Семенова Т.А. Катализаторы аммиачного производства. М.: НИИТЭХИМ, - 1979. 80 с.

18. Jha A., Jeong D.-W., Jang W.-J., Lee Y.-L., Roh H.-S. Hydrogen production from water-gas shift reaction over Ni-Cu-CeO₂ oxide catalyst: The effect of preparation methods // *Int. J. Hydrogen Energy*. - 2015. - Vol. 40, - № 30. - P. 9209–9216.

19. Lei Y., Cant N.W., Trimm D.L. The origin of rhodium promotion of Fe₃O₄–Cr₂O₃ catalysts for the high-temperature water–gas shift reaction // *J. Catal.* - 2006. - Vol. 239, - № 1. - P. 227–236.

20. Trimm D.L. Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application // *Appl. Catal. A Gen.* - 2005. - Vol. 296, - № 1. - P. 1–11.

21. Lei Y., Cant N.W., Trimm D.L. Activity Patterns for the “Water Gas Shift Reaction Over Supported Precious Metal Catalysts” // *Catal. Letters*. - 2005. - Vol. 103, - № 1–2. - P. 133–136.

22. Grenoble D.C., Estadt M.M. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction 1. The kinetics over supported metal catalysts // *J. Catal.* - 1981. - Vol. 67, - № 1. - P. 90–102.
23. Kuijpers E.G.M., Tjepkema R.B., van der Wal W.J.J., Mesters C.M.A.M., Spronck S.F.G.M., Geus J.W. Structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over highly active Cu/SiO₂ catalysts // *Appl. Catal.* - 1986. - Vol. 25, - № 1–2. - P. 139–147.
24. Gines M.J.L., Amadeo N., Laborde M., Apesteguia C.R. Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over CuZnAl mixed oxide catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* - 1995. - Vol. 131, - № 2. - P. 283–296.
25. Chinchin G.C., Spencer M.S. Sensitive and insensitive reactions on copper catalysts: the water-gas shift reaction and methanol synthesis from carbon dioxide // *Catal. Today.* - 1991. - Vol. 10, - № 3. - P. 293–301.
26. Shishido T., Yamamoto M., Atake I., Li D., Tian Y., Morioka H., Honda M., Sano T., Takehira K. Cu/Zn-based catalysts improved by adding magnesium for water–gas shift reaction // *J. Mol. Catal. A Chem.* - 2006. - Vol. 253, - № 1–2. - P. 270–278.
27. Spencer M.S. The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water–gas shift reaction // *Top. Catal.* - 1999. - Vol. 8, - № 3/4. - P. 259–266.
28. Twigg M. V., Spencer M.S. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions // *Appl. Catal. A Gen.* - 2001. - Vol. 212, - № 1–2. - P. 161–174.
29. Tohji K., Udagawa Y., Mizushima T., Ueno A. The structure of the copper/zinc oxide catalyst by an in-situ EXAFS study // *J. Phys. Chem.* - 1985. - Vol. 89, - № 26. - P. 5671–5676.
30. Tanaka Y., Takeguchi T., Kikuchi R., Eguchi K. Influence of preparation method and additive for Cu–Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels // *Appl. Catal. A Gen.* - 2005. - Vol. 279, - № 1–2. - P. 59–66.

31. Tanaka Y., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Eguchi K. Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide // *J. Catal.* - 2003. - Vol. 215, - № 2. - P. 271–278.
32. Hla S.S., Duffy G.J., Morpeth L.D., Cousins A., Roberts D.G., Edwards J.H. Investigation into the performance of a Co-Mo based sour shift catalyst using simulated coal-derived syngases // *Int. J. Hydrogen Energy.* - 2011. - Vol. 36, - № 11. - P. 6638–6645.
33. Orr D., Maxwell D. A comparison of gasification and incineration of hazardous wastes // *Final Rep. Prep. by Radian Technol. LLC*, - 2000.
34. Copperthwaite R.G., Gottschalk F.M., Sangiorgio T., Hutchings G.J. Cobalt Chromium Oxide: A Novel Sulphur Tolerant Water-Gas Shift Catalyst // *Appl. Catal.* - 1990. - Vol. 63, - № 1. - P. L11–L16.
35. Tang E., Mao P. Hydrogen Energy Prog. X // *Proceedings of the World Hydrogen Energy Conference.* - 1994. - Vol. 1. - P. 539.
36. Mellor J.R., Copperthwaite R.G., Coville N.J. The selective influence of sulfur on the performance of novel cobalt-based water-gas shift catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* - 1997. - Vol. 164, - № 1–2. - P. 69–79.
37. Andreev A.A., Kafedjiysky V.J., Edreva-Kardjieva R.M. Active forms for water-gas shift reaction on NiMo-sulfide catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* - 1999. - Vol. 179, - № 1–2. - P. 223–228.
38. Li Y., Wang R., Chang L. Study of reactions over sulfide catalysts in CO–CO₂–H₂–H₂O system // *Catal. Today.* - 1999. - Vol. 51, - № 1. - P. 25–38.
39. Moon D.J., Ryu J.W. Molybdenum Carbide Water–Gas Shift Catalyst for Fuel Cell-Powered Vehicles Applications // *Catal. Letters.* - 2004. - Vol. 92, - № 1/2. - P. 17–24.
40. Patt J., Moon D.J., Phillips C., Thompson L. Molybdenum carbide catalysts for water–gas shift // *Catal. Letters.* - 2000. - Vol. 65, - № 4. - P. 193–195.
41. Баронская Н.А., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н. Повышение эффективности процесса паровой конверсии

монооксида углерода: катализаторы и варианты организации катализаторного слоя // Успехи химии. - 2010. - Т. 79, - № 11. - С. 1112–1133.

42. Баронская Н.А., Хасин А.А., Смирнов Е.М., Юрьева Т.М. Варианты организации катализаторного слоя с управляемым температурным профилем в трубчатом аппарате одностадийного процесса паровой конверсии монооксида углерода // Теоретические основы химической технологии. - 2009. - Т. 43, - № 4. - С. 385–393.

43. Минюкова Т.П., Демешкина М.П., Баронская Н.А., Плясова Л.М., Кустова Г.Н., Зайковский В.И., Юрьева Т.М. Новые подходы к приготовлению высокоэффективных оксидных хромсодержащих катализаторов паровой конверсии монооксида углерода // Кинетика и катализ. - 2009. - Т. 50, - № 6. - С. 871–885.

44. Idakiev V., Mihajlova D., Kunev B., Andreev A. Effect of copper oxide on the catalytic activity of iron-chromia catalyst for water gas shift reaction // React. Kinet. Catal. Lett. - 1987. - Vol. 33, - № 1. - P. 119–124.

45. Andreev A., Idakiev V., Mihajlova D., Shopov D. Iron-based catalysts for the water-gas shift reaction promoted by first-row transition metal oxides // Appl. Catal. - 1986. - Vol. 22, - № 2. - P. 385–387.

46. Rhodes C., Hutchings G.J. Studies of the role of the copper promoter in the iron oxide/chromia high temperature water gas shift catalyst // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2003. - Vol. 5, - № 12. - P. 2719.

47. Scariot M., Francisco M.S.P., Jordão M.H., Zanchet D., Logli M.A., Vicentini V.P. An investigation of the activation process of high temperature shift catalyst // Catal. Today. - 2008. - Vol. 133–135. - P. 174–180.

48. de Souza J.M.T., do Carmo Rangel and M. Catalytic activity of aluminium-rich hematite in the water gas shift reaction // React. Kinet. Catal. Lett. - 2004. - Vol. 83, - № 1. - P. 93–98.

49. Araujo G.C. de, Souza A.O. de, Rangel M. do C., Pinheiro E.A. Efeito da temperatura no desempenho catalítico de óxidos de ferro contendo cobre e alumínio // Quim. Nova. - 2002. - Vol. 25, - № 2. - P. 181–185.

50. Araujo G.C., Rangel M.C. An environmental friendly catalyst for the high temperature shift reaction // *Studies in Surface Science and Catalysis*. - 2000. - P. 1601–1606.

51. Samimi A., Salehirad A., Vatankhah M.-J., Mohebbi-Kalhari D. Characteristic mechanisms controlling the reaction rate for powdered and industrial scale formed Cu/Zn/Mg/Al water gas shift nanocatalysts // *React. Kinet. Mech. Catal.* - 2017. - Vol. 120, - № 2. - P. 489–500.

52. Ягодкин В.И., Федюкин Ю.Г., Соколов С.М., Шмакова Л.Н., Аникин Н.Г. Разработка нового поколения катализаторов для трубчатых печей водородных установок // *Катализ в промышленности*. - 2004. - Т. 5. - С. 28–32.

53. Pastor H. Les cermets : physico-chimie de leur préparation, propriétés, développements récents. // *Rev. Métallurgie*. - 1994. - Vol. 91, - № 9. - P. 1225–1225.

54. Kuznetsova L.L., Ananin V.N., Pashis A. V., Belyaev V. V. Studies of composite catalyts of nickel on metal-ceramic substrates // *React. Kinet. Catal. Lett.* - 1991. - Vol. 43, - № 2. - P. 545–552.

55. Tikhov S.F., Sadykov V.A., Potapova Y.A., Salanov A.N., Kustova G.N., Litvak G.S., Zaikovskii V.I., Tsybulya S.V., Pavlova S.N., Ivanova A.S., Rozovskii A.Y., Lin G.I., Lunin V.V., Ananyin V.N., Belyaev V.V. The Study of Formation of Supports and Catalysts Based Upon Al₂O₃/Al Cermets. - 1998. - P. 797–806.

56. Тихов С.Ф., Фенелонов В.Б., Садыков В.А., Потапова Ю.В., Саланов А.Н. Пористая металлокерамика Al₂O₃/Al, полученная окислением порошкообразного алюминия в гидротермальных условиях с последующей термической дегидратацией. I. Состав и макрохарактеристики композитов // *Кинетика и катализ*. - 2000. - Т. 41, - № 6. - С. 907–915.

57. Тихов С.Ф., Зайковский В.И., Фенелонов В.Б., Потапова Ю.В., Коломийчук В.Н., Садыков В.А. Пористая металлокерамика Al₂O₃/Al, полученная окислением порошкообразного алюминия в гидротермальных

условиях с последующей термической дегидратацией. II. Состав и Микротекстура композитов // Кинетика и катализ. - 2000. - Т. 41, - № 6. - С. 916–924.

58. Тихов С.Ф., Потапова Ю.В., Садыков В.А., Фенелонов В.Б., Цыбуля С.В., Саланов А.Н., Иванов В.П., Коломийчук В.Н. Пористая металлокерамика Al_2O_3/Al , полученная окислением порошкообразного алюминия в гидротермальных условиях с последующей термической дегидратацией. III. Реакционная способность алюминия, особенности механизма реакции его окисления водяным паром и микротестура керметов // Кинетика и катализ. - 2003. - Т. 44, - № 2. - С. 322–335.

59. Тихов С.Ф., Потапова Ю.В., Фенелонов В.Б., Садыков В.А., Саланов А.Н., Цыбуля С.В., Мельгунова Л.Ф. Пористая металлокерамика Al_2O_3/Al , полученная окислением порошкообразного алюминия в гидротермальных условиях с последующей термической дегидратацией. IV. Влияние оксидных добавок на состав и текстурные характеристики композитов $Mo_x/Al_2O_3/Al$ // Кинетика и катализ. - 2004. - Т. 45, - № 4. - С. 642–653.

60. Тихов С.Ф., Романенков В.Е., Садыков В.А., Пармон В.Н., Ратько А.И. Факторы, определяющие механическую прочность пористых керамометаллов // Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства). Новосибирск: Издательство СО РАН филиал “ГЕО,” - 2004. - С. 106–122.

61. Kuznetsova L.L., Zaikovskii V.I., Ziborov A. V., Plyasova L.M. Morphology and structure of composite catalysts of nickel on metal-ceramic substrate // React. Kinet. Catal. Lett. - 1991. - Vol. 43, - № 2. - P. 553–558.

62. Ананьин В., Витгаз П.А., Трохимец А.И., Романенков М.Е. пат. 1047500 СССР, - 1983.

63. Bobrova I.I., Bobrov N.N., Davydov A.A. Catalytic methane steam reforming: novel results // Catal. Today. - 1995. - Vol. 24, - № 3. - P. 257–258.

64. Тихов С.Ф., Садыков В.А., Кругляков В.Ю. Способ

приготовления катализатора конверсии углеводородов: пат. 2141383 РФ, - 1999.

65. Tikhov S.F., Kuz'min A.E., Bepalko Y.N., Kurkin V.I., Sadykov V.A., Bogolepova E.I., Tsybulya S.V., Kalinkin A.V., Zaikovskii V.I., Shavorsky A.A., Mordovin V.P., Salanov A.N. ZrFe Intermetallides for Fischer-Tropsch Synthesis: Pure and Encapsulated into Alumina-Containing Matrices. - 2007. - P. 153–175.

66. Tikhov S., Pakhomov N., Nemykina E., Salanov A., Sadykov V., Romanenkov V., Pietiushyk T. Porous Ceramic Matrix Al_2O_3/Al Composites as Supports and Precursors for Catalysts and Permeable Materials // Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses. InTech, - 2011. - P. 195.

67. Sadykov V., Parmon V., Tikhov S. Design of Some Oxide/Metal Composite Supports and Catalysts // Compos. Interfaces. - 2009. - Vol. 16, - № 4–6. - P. 457–476.

68. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н. Неорганическая химия. Химия элементов. Москва: Академкнига, - 2007. 1207 с.

69. Tikhov S.F., Usoltsev V.V., Sadykov V.A., Pavlova S.N., Snegurenko O.I., Gogin L.L., Vostrikov Z.Y., Salanov A.N., Tsybulya S.V., Litvak G.S., Golubkova G.V., Lomovskii O.I. CrAl alloy-based cermet monolith with polymodal pore structure for partial oxidation of methane to synthesis gas. - 2006. - P. 641–648.

70. Arkatova L.A. The deposition of coke during carbon dioxide reforming of methane over intermetallides // Catal. Today. - 2010. - Vol. 157, - № 1–4. - P. 170–176.

71. Галактионова Л.В., Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Горбунова Е.И., Белоусова В.Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Fe-содержащие интерметаллиды как катализаторы углекислотной конверсии метана // Журнал Физической Химии. - 2008. - Т. 82, - № 2. - С. 271–275.

72. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В., Курина Л.Н.,

Белюсова В.Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Углекислотная конверсия метана на алюминиды никеля // Журнал Физической Химии. - 2006. - Т. 80, - № 8. - С. 1403–1407.

73. Xanthopoulou G., Vekinis G. Deep oxidation of methane using catalysts and carriers produced by self-propagating high-temperature synthesis // Appl. Catal. A Gen. - 2000. - Vol. 199, - № 2. - P. 227–238.

74. Xanthopoulou G., Vekinis G. Investigation of catalytic oxidation of carbon monoxide over a Cu–Cr-oxide catalyst made by self-propagating high-temperature synthesis // Appl. Catal. B Environ. - 1998. - Vol. 19, - № 1. - P. 37–44.

75. Pugacheva E. V., Borshch V.N., Zhuk S.Y., Andreev D.E., Sanin V.N., Yuxhvid V.I. SHS-produced intermetallides as catalysts for deep oxidation of carbon monoxide and hydrocarbons // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. - 2010. - Vol. 19, - № 1. - P. 65–69.

76. Санин В.Н., Андреев Д.Е., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Борщ В.Н., Юхвид В.И. СВС полиметаллических сплавов и получение из них катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов // Неорганические материалы. - 2009. - Т. 45, - № 7. - С. 839–846.

77. Tanabe T., Kameoka S., Tsai A.P. A novel catalyst fabricated from Al–Cu–Fe quasicrystal for steam reforming of methanol // Catal. Today. - 2006. - Vol. 111, - № 3–4. - P. 153–157.

78. Tanabe T., Kameoka S., Tsai A.P. Evolution of microstructure induced by calcination in leached Al-Cu-Fe quasicrystal and its effects on catalytic activity // J. Mater. Sci. - 2011. - Vol. 46, - № 7. - P. 2242–2250.

79. Tikhov S.F., Sadykov V.A., Valeev K.R., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Bepalko Y.N., Ramanenkau V.E., Piatsiushyk Y.Y., Dimov S. V. Preparation of porous ceramometal composites through the stages of mechanical activation and hydrothermal partial oxidation of Me-Al powders // Catal. Today. - 2015. - Vol. 246. - P. 232–238.

80. Usoltsev V.V., Tikhov S.F., Salanov A.N., Sadykov V.A., Golubkova

G.V., Lomovskii O.I. Properties of porous $\text{FeAlO}_y/\text{FeAl}_x$ ceramic matrix composite influenced by mechanical activation of FeAl powder // Bull. Mater. Sci. - 2013. - Vol. 36, - № 7. - P. 1195–1200.

81. Tikhov S., Usoltsev V., Salanov A., Tsybulya S., Chesalov Y., Kustova G., Sadykov V., Golubkova G., Lomovskii O. Design of composite porous cermets synthesized by hydrothermal treatment of CrAl powder followed by calcination // J. Mater. Sci. - 2010. - Vol. 45, - № 12. - P. 3160–3168.

82. ТИХОВ С.Ф., Беспалко Ю.Н., Садыков В.А., Саланов А.Н., Решетников С.И. Каталитическое окисление метана на керамометаллических катализаторах $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$ // Физика горения и взрыва. - 2016. - Т. 52, - № 5. - С. 45–54.

83. Cimino S., Lisi L., Pirone R., Russo G.P., Turco M. Methane combustion on perovskites-based structured catalysts // Catal. Today. - 2000. - Vol. 59, - № 1–2. - P. 19–31.

84. Mukhopadhyay D.K., Suryanarayana C., Froes F.H. Structural evolution in mechanically alloyed Al-Fe powders // Metall. Mater. Trans. A. - 1995. - Vol. 26, - № 8. - P. 1939–1946.

85. Jang J.S.C., Koch C.C. Amorphization and disordering of the Ni_3Al ordered intermetallic by mechanical milling // J. Mater. Res. - 1990. - Vol. 5, - № 03. - P. 498–510.

86. Ivanov E., Grigorieva T., Golubkova G., Boldyrev V., Fasman A.B., Mikhailenko S.D., Kalinina O.T. Synthesis of nickel aluminides by mechanical alloying // Mater. Lett. - 1988. - Vol. 7, - № 1–2. - P. 51–54.

87. Ghosh S., Linch D., Baburaj E.G., Froes F.H. Synthesis of Ti-Al intermetallics by mechanochemical processing // Miner. Met. Mater. Soc. Synth. Light. Met. III(USA),. - 1999. - P. 43–50.

88. Mukhopadhyay D.K., Suryanarayana C., Froes F.H. Synergistic Effect of Mechanical Alloying and Thermochemical Processing on Microstructural Refinement of Titanium Aluminides // Proc. of the 2 Int. Conf. on MA for Structural Applications. Vancouver, - 1993. - P. 131–139.

89. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов / ред. Новиков И.И., Рогельберг И.Л. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, - 1962. 100-106 с.
90. Murray J.L. The aluminium-copper system // *Int. Met. Rev.* - 1985. - Vol. 30, - № 1. - P. 211–234.
91. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник / ред. Дриц М.Е. Москва: Наука, - 1979. 246 с.
92. Wolverton C., Ozolins V. Entropically Favored Ordering: The Metallurgy of Al₂Cu Revisited // *Phys. Rev. Lett.* - 2001. - Vol. 86, - № 24. - P. 5518–5521.
93. Faudot F., Quivy A., Calvayrac Y., Gratias D., Harmelin M. About the AlCuFe icosahedral phase formation // *Mater. Sci. Eng. A.* - 1991. - Vol. 133. - P. 383–387.
94. Waseda A., Kimura K., Ino H. Phase Transitions of Al–Cu–Fe Face-Centered Icosahedral Quasicrystals // *Mater. Trans. JIM.* - 1993. - Vol. 34, - № 2. - P. 169–177.
95. Zhang F.X., Wang W.K. Phase formation behavior in undercooled quasicrystal-forming AlCuFe alloy melts // *Mater. Sci. Eng. A.* - 1996. - Vol. 205, - № 1–2. - P. 214–220.
96. Schurack F., Eckert J., Schultz L. High strength Al-alloys with nanoquasicrystalline phase as main component // *Nanostructured Mater.* - 1999. - Vol. 12, - № 1–4. - P. 107–110.
97. Yokoyama Y., Note R., Fukaura K., Sunada H., Hiraga K., Inoue A. Growth of a Single Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃ Icosahedral Quasicrystal Using the Czochralski Method and Annealing Removal of Strains // *Mater. Trans. JIM.* - 2000. - Vol. 41, - № 11. - P. 1583–1588.
98. Schurack F., Eckert J., Schultz L. Synthesis and mechanical properties of cast quasicrystal-reinforced Al-alloys // *Acta Mater.* - 2001. - Vol. 49, - № 8. - P. 1351–1361.
99. Rosas G., Perez R. On the relationships between isothermal phase

diagrams and quasicrystalline phase transformations in AlCuFe alloys // Mater. Sci. Eng. A. - 2001. - Vol. 298, - № 1–2. - P. 79–83.

100. Gui J., Wang J., Wang R., Wang D., Liu J., Chen F. On some discrepancies in the literature about the formation of icosahedral quasi-crystal in Al-Cu-Fe alloys // J. Mater. Res. - 2001. - Vol. 16, - № 04. - P. 1037–1046.

101. Besson R., Avettand-Fènoël M.-N., Thuinet L., Kwon J., Addad A., Roussel P., Legris A. Mechanisms of formation of Al₄Cu₉ during mechanical alloying: An experimental study // Acta Mater. - 2015. - Vol. 87. - P. 216–224.

102. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. - 2001. - Vol. 46, - № 1–2. - P. 1–184.

103. Qi B.S., Wang C.G., Yaw X. Experimental researche on Cr-Al mixed powders by mechanical alloying // Acta Metall. Sin. - 1999. - Vol. 12, - № 4. - P. 607–610.

104. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // Успехи химии. - 2001. - Т. 70, - № 1. - С. 52–71.

105. Молчанов В.В., Буянов Р.А. Механохимия катализаторов // Успехи химии. - 2000. - Т. 69, - № 5. - С. 476–493.

106. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, - 2008. 9-87 с.

107. de Lima J.C., Trichês D.M., dos Santos V.H.F., Grandi T.A. Formation of γ -Cu₆₇Al₃₃ alloy by mechanical alloying // J. Alloys Compd. - 1999. - Vol. 282, - № 1–2. - P. 258–260.

108. Xi S., Zhou J., Zhang D., Wang X. Solid-state synthesis reaction between Al and Cu powders during ball milling // Mater. Lett. - 1996. - Vol. 26, - № 4–5. - P. 245–248.

109. Li B.-Q., Nie C. ²⁷Al nuclear magnetic resonance analysis of mechanical alloying process in Cu-Al mixed powders // Acta Phys. Sin. - 2000. - Vol. 49. - P. 155–159.

110. Ying D., Zhang D.. Solid-state reactions between Cu and Al during

mechanical alloying and heat treatment // *J. Alloys Compd.* - 2000. - Vol. 311, - № 2. - P. 275–282.

111. Григорьева Т.Ф., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В., Восьмериков С.В., Самойлова Т.И. Пересыщенные растворы алюминия на основе меди, полученные методом механического сплавления // *Известия СО АН (серия химических наук)*. - 1989. - Т. 5. - С. 91–97.

112. Чернышева Ю.П. Аномалия свойств металлических фаз и чистых металлов // *Труды Института Ядерной физики АН Каз.ССР*. - 1969. - Т. 9. - С. 129.

113. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. *Физика металлов*. М.: Атомиздат, - 1978. 47 с.

114. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry // *Phys. Rev. Lett.* - 1984. - Vol. 53, - № 20. - P. 1951–1953.

115. Barua P., Srinivas V., Murty B.S. Synthesis of quasicrystalline phase by mechanical alloying of $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ // *Philos. Mag. A*. - 2000. - Vol. 80, - № 5. - P. 1207–1217.

116. Kim K.B., Kim S.H., Kim W.T., Kim D.-H., Hong K.-T. Structural evolution during heat treatment of mechanically alloyed Al-Cu-Fe-(Si) alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. - 2001. - Vol. 304–306. - P. 822–829.

117. Mukhopadhyay N.K., Yadav T.P., Srivastava O.N. An investigation on the transformation of the icosahedral phase in the Al-Fe-Cu system during mechanical milling and subsequent annealing // *Philos. Mag. A*. - 2002. - Vol. 82, - № 16. - P. 2979–2993.

118. Salimon A., Korsunsky A., Shelekhov E., Sviridova T., Kaloshkin S., Tcherdyntsev V., Baldokhin Y.. Crystallochemical aspects of solid state reactions in mechanically alloyed Al-Cu-Fe quasicrystalline powders // *Acta Mater.* - 2001. - Vol. 49, - № 10. - P. 1821–1833.

119. Scofield J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. - 1976. - Vol. 8, - №

2. - P. 129–137.

120. Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // *Phys. Rev. B.* - 1972. - Vol. 5, - № 12. - P. 4709–4714.

121. Farley N. www.casaxps.com [Electronic resource].

122. Golubkova G., Lomovsky O., Vlasov A., Davlitova L., Belyaev E.Y., Malakhov V. Studies of X-ray amorphous phase in mechanochemical synthesis of iron silicides from elements // *J. Alloys Compd.* - 2000. - Vol. 307, - № 1–2. - P. 131–136.

123. Malakhov V.. Stoichiography as applied to studying composition and real structure of catalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* - 2000. - Vol. 158, - № 1. - P. 143–148.

124. Malakhov V.V., Boldyreva N.N., Vlasov A.A., Dovolitova L.S. Methodology and procedure of the stoichiographic analysis of solid inorganic substances and materials // *J. Anal. Chem.* - 2011. - Vol. 66, - № 5. - P. 458–464.

125. Carter G.S., Bennett L.H., Kahan D.J. Metallic shifts in NMR: Review of theory and comprehensive critical data compilation of metallic materials // *Prog. Mater. Sci.* - 1977. - Vol. 20. - P. 1–378.

126. Li B., Xiao K. ^{63}Cu nuclear magnetic resonance spectra of $\text{Cu}_{59}\text{Zr}_{41}$ powders during amorphization // *J. Appl. Phys.* - 1992. - Vol. 71, - № 8. - P. 3917–3921.

127. Kungurova O.A., Khassin A.A., Cherepanova S.V., Saraev A.A., Kaichev V. V., Shtertser N. V., Chermashentseva G.K., Gerasimov E.Y., Paukshtis E.A., Vodyankina O. V., Minyukova T.P., Abou-Jaoudé G. δ -Alumina supported cobalt catalysts promoted by ruthenium for Fischer-Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A Gen.* - 2017. - Vol. 539. - P. 48–58.

128. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. Наука, - 1964. - с. 36.

129. Bastow T.J., Hutchinson C.R., Hill A.J. Strong interaction of an Al_2Cu intermetallic precipitate with its boundary // *Philos. Mag.* - 2012. - Vol. 92, - № 16. - P. 2022–2031.

130. Bastow T.J., Celotto S. Structure evolution in dilute Al(Cu) alloys observed by ^{63}Cu NMR // *Acta Mater.* - 2003. - Vol. 51, - № 15. - P. 4621–4630.
131. Rajkovic V., Bozic D., Stasic J., Dimasic B. Properties of Cu-Al₂O₃ powder and compact composites of various starting particles size obtained by high energy milling // *Metal. Metall.* - 2009. - Vol. 15, - № 1. - P. 45–52.
132. Shengqi X., Xiaoyan Q., Mingliang M., Jingen Z., Xiulin Z., Xiaotian W. Solid-state reaction of Al/CuO couple by high-energy ball milling // *J. Alloys Compd.* - 1998. - Vol. 268, - № 1–2. - P. 211–214.
133. Jinming W., Shilie Z., Zhizhang L., Nianqiang W. Reduction reaction in Al-CuO powder mixture driven by mechanical alloying. // *Trans Nonferrous Met Soc China.* - 1999. - Vol. 9. - P. 717–722.
134. Wieczorek-Ciurowa K., Oleszak D., Gamrat K. Cu-Al/Al₂O₃ Cermets synthesized by reactive ball milling of CuO-Al System // *Rev. Adv. Mater. Sci.* - 2008. - Vol. 18, - № 3. - P. 248–252.
135. Golubkova G., Lomovsky O., Kwon Y., Vlasov A., Chuvilin A. Formation of nanocrystalline structures in a Co–Al system by mechanical alloying and leaching // *J. Alloys Compd.* - 2003. - Vol. 351, - № 1–2. - P. 101–105.
136. Kim J.S., Kwon Y.S., Golubkova G.V., Lomovsky O.I., Dudina D.V., Davlitova L.S., Malakhov V.V., Tikhov S.F., Usol'tsev V.V., Sadykov V.A. Formation of intermetallic phases during mechanical alloying and annealing of Cr + 20 wt % Al mixtures // *Inorg. Mater.* - 2008. - Vol. 44, - № 6. - P. 587–591.
137. Cherepanova S.V., Tsybulya S.V. Simulation of X-Ray Powder Diffraction Patterns for One-Dimensionally Disordered Crystals // *Mater. Sci. Forum.* - 2004. - Vol. 443–444. - P. 87–90.
138. Cherepanova S. V. X-ray scattering on one-dimensional disordered structures // *J. Struct. Chem.* - 2012. - Vol. 53, - № S1. - P. 109–132.
139. Chen C.-Y., Hwang W.-S. Effect of Annealing on the Interfacial Structure of Aluminum-Copper Joints // *Mater. Trans.* - 2007. - Vol. 48, - № 7. - P. 1938–1947.
140. Elsukov E.L., Protasov A.V., Ulyanov A.L., Kolodkin D.A.

Mössbauer probe spectroscopy studies of initial stage of Al-Fe mechanical alloying // *Phys. Met. Metallogr.* - 2013. - Vol. 114, - № 2. - P. 148–154.

141. 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. Phase evolution during early stages of mechanical alloying of Cu–13wt.% Al powder mixtures in a high-energy ball mill // *J. Alloys Compd.* - 2015. - Vol. 629. - P. 343–350.

142. Utaka T., Sekizawa K., Eguchi K. CO removal by oxygen-assisted water gas shift reaction over supported Cu catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* - 2000. - Vol. 194–195. - P. 21–26.

143. Enayati M.H., Salehi M. Formation mechanism of Fe₃Al and FeAl intermetallic compounds during mechanical alloying // *J. Mater. Sci.* - 2005. - Vol. 40, - № 15. - P. 3933–3938.

144. Nguyen V.H., Nguyen O.T.H., Dudina D.V., Le V.V., Kim J.-S. Crystallization Kinetics of Al-Fe and Al-Fe-Y Amorphous Alloys Produced by Mechanical Milling // *J. Nanomater.* - 2016. - Vol. 2016. - P. 1–9.

145. Krasnowski M., Grabias A., Kulik T. Phase transformations during mechanical alloying of Fe-50% Al and subsequent heating of the milling product // *J. Alloys Compd.* - 2006. - Vol. 424, - № 1–2. - P. 119–127.

146. Agüero O.E., Socolovsky L.M., Torriani I.L. Crystallite Size and Strain Study of a Nanostructured Fe-Cu Alloy from Diffraction Profile Analysis // *J. Metastable Nanocrystalline Mater.* - 2004. - Vol. 20–21. - P. 648–653.

147. Socolovsky L.M., Sánchez F.H. Concentration Dependence of Hyperfine Parameters of Fe-Cu Alloys // *J. Metastable Nanocrystalline Mater.* - 2004. - Vol. 22. - P. 97–102.

148. Wieczorek-Ciurowa K., Gamrat K., Sawłowicz Z. Characteristics of CuAl₂-Cu₉Al₄/Al₂O₃ nanocomposites synthesized by mechanical treatment // *J. Therm. Anal. Calorim. Akadémiai Kiadó*, co-published with Springer Science Business Media BV, Formerly Kluwer Academic Publishers BV, - 2005. - Vol. 80, - № 3. - P. 619–623.

149. O'Neill H.S.C., James M., Dollase W.A., Redfern S.A.T. Temperature dependence of the cation distribution in CuAl_2O_4 spinel // *Eur. J. Mineral.* - 2005. - Vol. 17, - № 4. - P. 581–586.
150. Ghanti E., Nagarajan R. Synthesis of $\text{CuAl}_2(\text{acac})_4(\text{OiPr})_4$, its hydrolysis and formation of bulk CuAl_2O_4 from the hydrolyzed gels; a case study of molecules to materials // *Dalt. Trans.* - 2010. - Vol. 39, - № 26. - P. 6056.
151. Kracum M., Kundu A., Harmer M.P., Chan H.M. Novel interpenetrating Cu- Al_2O_3 structures by controlled reduction of bulk CuAlO_2 // *J. Mater. Sci.* - 2015. - Vol. 50, - № 4. - P. 1818–1824.
152. van den Brand J., Snijders P.C., Sloof W.G., Terryn H., de Wit J.H.W. Acid-Base Characterization of Aluminum Oxide Surfaces with XPS // *J. Phys. Chem. B.* - 2004. - Vol. 108, - № 19. - P. 6017–6024.
153. Kosova N., Devyatkina E., Slobodyuk A., Kaichev V. Surface chemistry study of LiCoO_2 coated with alumina // *Solid State Ionics.* - 2008. - Vol. 179, - № 27–32. - P. 1745–1749.
154. Mendialdua J., Casanova R., Rueda F., Rodríguez A., Quiñones J., Alarcón L., Escalante E., Hoffmann P., Taebi I., Jalowiecki L. X-ray photoelectron spectroscopy studies of laterite standard reference material // *J. Mol. Catal. A Chem.* - 2005. - Vol. 228, - № 1–2. - P. 151–162.
155. Strohmeier B. Surface spectroscopic characterization of Cu/ Al_2O_3 catalysts // *J. Catal.* - 1985. - Vol. 94, - № 2. - P. 514–530.
156. Kracum M., Kundu A., Harmer M.P., Chan H.M. Novel interpenetrating Cu- Al_2O_3 structures by controlled reduction of bulk CuAlO_2 // *J. Mater. Sci.* - 2015. - Vol. 50, - № 4. - P. 1818–1824.
157. Tikhov S.F., Sadykov V.A., Kryukova G.N., Paukshtis E.A., Popovskii V.V., Starostina T.G., Kharlamov G.V., Anufrienko V.F., Poluboyarov V.F., Razdobarov V.A. Microstructural and spectroscopic investigations of the supported copperalumina oxide system: Nature of aging in oxidizing reaction media // *J. Catal.* - 1992. - Vol. 134, - № 2. - P. 506–524.
158. Strohmeier B. Surface spectroscopic characterization of Cu/ Al_2O_3

catalysts // *J. Catal.* - 1985. - Vol. 94, - № 2. - P. 514–530.

159. Batista J., Pintar A., Mandrino D., Jenko M., Martin V. XPS and TPR examinations of γ -alumina-supported Pd-Cu catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* - 2001. - Vol. 206, - № 1. - P. 113–124.

160. Bukhtiyarov V.I., Kaichev V. V., Prosvirin I.P. X-ray photoelectron spectroscopy as a tool for in-situ study of the mechanisms of heterogeneous catalytic reactions // *Top. Catal.* - 2005. - Vol. 32, - № 1–2. - P. 3–15.

161. McIntyre N.S., Cook M.G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper // *Anal. Chem.* - 1975. - Vol. 47, - № 13. - P. 2208–2213.

162. Otamiri J.C., Andersson S.L.T., Andersson A. Ammoxidation of toluene by $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ and copper oxides // *Appl. Catal.* - 1990. - Vol. 65, - № 1. - P. 159–174.

163. Poulston S., Parlett P.M., Stone P., Bowker M. Surface oxidation and reduction of CuO and Cu_2O studied using XPS and XAES // *Surf. Interface Anal.* London; Philadelphia, PA: Heyden & Son, - 1996. - Vol. 24, - № 12. - P. 811–820.

164. Richter M., Fait M., Eckelt R., Schneider M., Radnik J., Heidemann D., Fricke R. Gas-phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on chloride-free Cu-precipitated zeolite Y at normal pressure // *J. Catal.* - 2007. - Vol. 245, - № 1. - P. 11–24.

165. Wollner A., Lange F., Schmelz H., Knozinger H. Characterization of mixed copper-manganese oxides supported on titania catalysts for selective oxidation of ammonia // *Appl. Catal. A Gen.* - 1993. - Vol. 94, - № 2. - P. 181–203.

166. Kowalik P., Konkol M., Antoniak K., Próchniak W., Wiercioch P. The effect of the precursor ageing on properties of the $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalyst for low temperature water–gas shift (LT-WGS) // *J. Mol. Catal. A Chem.* - 2014. - Vol. 392. - P. 127–133.

167. Maluf S.S., Nascente P.A.P., Afonso C.R.M., Assaf E.M. Study of $\text{La}_{2-4}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ perovskites for the low temperature water gas shift reaction // *Appl.*

Catal. A Gen. - 2012. - Vol. 413–414. - P. 85–93.

168. Boisen A., Janssens T.V.W., Schumacher N., Chorkendorff I., Dahl S. Support effects and catalytic trends for water gas shift activity of transition metals // J. Mol. Catal. A Chem. - 2010. - Vol. 315, - № 2. - P. 163–170.

169. Tikhov S.F., Sadykov V.A., Kryukova G.N., Paukshtis E.A., Popovskii V.V., Starostina T.G., Kharlamov G.V., Anufrienko V.F., Poluboyarov V.F., Razdobarov V.A. Microstructural and spectroscopic investigations of the supported copperalumina oxide system: Nature of aging in oxidizing reaction media // J. Catal. - 1992. - Vol. 134, - № 2. - P. 506–524.

170. Li J., Yang Z., Wang T., Yu N., Sun L., Nie C., Teng H., Jin C., Chen X., Geng H. Tailored products of dealloying as-sintered Al–Cu alloys in sodium hydroxide solutions // RSC Adv. - 2015. - Vol. 5, - № 92. - P. 75044–75054.

171. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. New York: Springer, - 2003. 690 p.

172. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Salanov A., Kaichev V., Saraev A., Andreev A., Lapina O., Sadykov V. Design of micro-shell Cu-Al porous ceramometals as catalysts for the water-gas shift reaction // RSC Adv. - 2017. - Vol. 7, - № 67. - P. 42443–42454.

173. Jeong D.-W., Jha A., Jang W.-J., Han W.-B., Roh H.-S. Performance of spinel ferrite catalysts integrated with mesoporous Al₂O₃ in the high temperature water-gas shift reaction // Chem. Eng. J. - 2015. - Vol. 265. - P. 100–109.

174. Liu Y., Qing S., Hou X., Qin F., Wang X., Gao Z., Xiang H. Temperature dependence of Cu-Al spinel formation and its catalytic performance in methanol steam reforming // Catal. Sci. Technol. - 2017. - Vol. 7, - № 21. - P. 5069–5078.

175. Plyasova L.M., Zaikovskii V.I., Simentsova I.I., Shtertser N. V., Minyukova T.P., Yurieva T.M. Structural and morphological characteristics of CuMe₂O₄ spinels in reductive atmosphere depending on the chemical nature of Me(III) cations // Mater. Res. Bull. - 2018. - Vol. 99. - P. 314–323.

176. Lin X., Zhang Y., Yin L., Chen C., Zhan Y., Li D. Characterization and catalytic performance of copper-based WGS catalysts derived from copper ferrite // *Int. J. Hydrogen Energy*. - 2014. - Vol. 39, - № 12. - P. 6424–6432.

177. Kameoka S., Tanabe T., Tsai A.P. Self-assembled porous nano-composite with high catalytic performance by reduction of tetragonal spinel CuFe_2O_4 // *Appl. Catal. A Gen.* - 2010. - Vol. 375, - № 1. - P. 163–171.

178. Kowalik P., Próchniak W., Konkol M., Borowiecki T. The quantitative description of the effects of cesium doping on the activity and properties of $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalyst in low-temperature water-gas shift // *Appl. Catal. A Gen.* - 2012. - Vol. 423–424. - P. 15–20.

179. Concepción P., Boronat M., García-García S., Fernández E., Corma A. Enhanced Stability of Cu Clusters of Low Atomicity against Oxidation. Effect on the Catalytic Redox Process // *ACS Catal.* - 2017. - Vol. 7, - № 5. - P. 3560–3568.