

## КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

### «*In situ* исследование процессов окисления-восстановления наноразмерных порошков оксида меди (II)»

Кардаш Татьяна Юрьевна, Свинцицкий Дмитрий Антонович

**Цель проекта:** *In situ* исследование объёмных и поверхностных процессов восстановления/окисления, происходящих при воздействии активных газовых сред на порошки наноразмерного оксида меди (II).

**Введение:** Катализаторы на основе меди широко исследуются в связи с их высокой активностью в целом ряде важных окислительных процессов: паровая конверсия метанола [1], реакция паровой конверсии оксида углерода [2], селективное окисление оксида углерода в избытке водорода (PROX процесс) [3] и др. Хорошо известно, что оксид меди (II) в массивном состоянии [4] в отличие от наноразмерного [5] не обладает низкотемпературной активностью в реакциях окисления. Однако природа высокой активности до сих пор остается неясной. Реальные катализаторы представляют собой многокомпонентные нанесенные на кислородсодержащий носитель системы с малым содержанием активного компонента. Поэтому они являются достаточно сложными и методически неудобными объектами для исследования их свойств с помощью физико-химических методов. В данной работе предполагается изучение модельных систем - наночастиц оксида меди (II) без носителя и модифицирующих добавок, которые с одной стороны, обладают высокой активностью в низкотемпературном окислении CO, а, с другой стороны, являются удобными объектами для физико-химического исследования.

Формирование активного центра медь-содержащих катализаторов происходит непосредственно в реакционной среде ( $H_2$ , CO,  $CO+H_2$ ,  $CO+O_2$ ), поэтому получить наиболее достоверную информацию об его строении можно с применением методов *in situ*. В качестве основных методов исследования предполагается использование метода рентгенофазового анализа в режиме *in situ* (РФА) и метода Рентгеновской Фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Метод РФА *in situ* позволяет детально определять структурные превращения, изменение морфологии и дисперсности, происходящие в образце под действием газовой среды. Метод РФЭС будет использован для изучения поверхностных состояний кислорода и меди и также контроля уровня поверхностных примесей в исследуемых образцах. Для полноценной корреляции с результатами метода *in situ* РФА будет проведен ряд экспериментов в режиме *in situ* РФЭС.

Совместное применение методов *in situ* РФА и РФЭС позволит соотносить между собой объёмные структурные и поверхностные электронные изменения, которые

претерпевает наноразмерный оксид меди (II) в условиях реакционной среды. Такой комплексный подход к исследованию может привести к получению ценной информации об окислительно-восстановительных превращениях наночастиц CuO в низкотемпературной области и, в конечном счёте, установить структуру активного центра.

***Задачи, решаемые в ходе выполнения работы:***

1. Приготовление наноразмерных порошков оксида меди (II) различной дисперсности.
2. Характеризация полученных материалов: химический, фазовый состав, морфология, размер частиц, каталитическая активность в низкотемпературном окислении CO.
3. *In situ* РФА исследование в статическом и динамическом режимах в активных газовых средах: H<sub>2</sub>, CO, CO+O<sub>2</sub>
4. РФЭС исследование поверхностных состояний меди и кислорода в ключевых точках структурных превращений в режиме реактор-спектрометр и в режиме *in situ*.

***Предполагаемые подходы для решения поставленных задач:***

На первом этапе работы (I полугодие) для проведения *in situ* исследований будет синтезирован и охарактеризован ряд образцов наноразмерных порошков оксида меди (II) методом осаждения из сильнощелочных растворов. Размер частиц будет варьироваться путем спекания. Все синтезированные образцы будут испытаны в реакции окисления CO. Для дальнейшей работы будут применяться только образцы, проявляющие каталитическую активность в низкотемпературной области.

На втором этапе (II полугодие) методом рентгеновской дифракции *in situ* будет проведено комплексное исследование превращений, происходящих в среде водорода, CO и смеси CO+O<sub>2</sub>. Температуры проведения испытаний *in situ* РФА будут выбираться на основании данных ТПВ-H<sub>2</sub> и ТПР-CO. В ключевых точках исследуемых превращений будут исследованы поверхностные состояния меди и кислорода методом РФЭС. Эксперименты будут проводиться в режиме реактор-спектрометр, когда интересующие ключевые состояния образцов будут получены в ячейке РФА *in situ*, быстро закалены и перенесены для исследования в спектрометр. Метод РФЭС планируется привлечь для анализа изменений состояния поверхности, происходящих в результате структурных объемных превращений исследуемых образцов под воздействием реакционных газовых обработок. Для наиболее адекватного и надежного сопоставления с данными *in situ* РФА ряд образцов CuO будет дополнительно исследован методом РФЭС также в режиме *in situ* в диапазоне воздействия газовой среды в интервале до 10<sup>-4</sup> мбар.

### ***Имеющийся научный задел, экспериментальное оборудование:***

На данный момент отработаны методики получения наноразмерных оксидов меди (II) различной дисперсности. Проведен ряд исследований каталитической активности дисперсных образцов. Показано, что в отличие от массивного оксида меди(II) наноразмерные оксиды обладают низкотемпературной активностью при окислении СО и характеризуются значением  $T_{50} \sim 100^\circ\text{C}$ , редокс свойства полученных порошков исследованы методами ТПВ- $\text{H}_2$  и ТПВ-СО.

Проведены пробные эксперименты РФА *in situ* в водороде и установлено различие начальных температур восстановления наноразмерного и массивного оксидов, что согласуется с данными ТПВ. Получены данные о стадийности восстановления в зависимости от концентрации водорода в газовой фазе.

Методом РФЭС проведено изучение поверхностных состояний меди и кислорода на медной фольге, окисленной в различных условиях. Было показано, что высокая реакционная способность по отношению к СО связана с дополнительной нерешеточной формой кислорода, стабилизированной на поверхности наноразмерных частиц оксида меди (II). Предполагается, что в составе порошков наноразмерного CuO активным является кислород, близкий по химической природе к обнаруженной форме.

Для решения поставленных в проекте задач имеется всё необходимое оборудование и реактивы.

Совместное применение методов *in situ* РФА и РФЭС для изучения модельных наноразмерных порошков CuO может обеспечить детальный анализ объемных структурных и поверхностных электронных изменений в образцах под воздействием активных реакционных сред, что, возможно, поможет понять структуру активных центров и природу активного кислорода в составе реальных медных катализаторов.

### **Список литературы:**

- [1] S. Esposito, M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, A. Aronne, Appl. Catal. A., 372 (2010) 48
- [2] J.A. Rodriguez, P. Liu et al., Catal. Today., 143 (2009) 45
- [3] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, Appl. Catal. A., 348 (2008) 42
- [4] X. Wang, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, J.-Y. Kim, J.A. Rodriguez, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 13667.
- [5] K. Zhou., W. Ruipu, X. Boqing, L. Yadong, Nanotechnol. 17 (2006) 3939.