

14. ГОСТ 12596—67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы. Введ. 1967-07-01. М.: Издательство стандартов, 1967. 5 с.
15. Kugatov P.V., Zhirnov B.S. Porous carbon/carbon composites produced from carbon black and petroleum pitch // *Journal of Porous Materials*. 2013. V. 20. № 4. P. 875—882.
16. Семиколенов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» // *Успехи химии*. 1992. Т. 61. № 2. С. 320—331.
17. Семиколенов В.А. Конструирование высокодисперсных палладиевых катализаторов на углеродных носителях // *Журнал прикладной химии*. 1997. Т. 70. № 5. С. 785—796.
18. Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А. Приготовление катализаторов Pd/C: исследование процессов формирования активных центров на молекулярном уровне // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 41. № 2. С. 281—297.
19. Лисицын А.С., Пармон В.Н., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов // *Российский химический журнал*. 2006. Т. 50. № 4. С. 140—153.
20. Rouleau D., Klvana D., Sang J. Kinetics of the vapour-phase dehydrogenation of cyclohexane over palladium catalyst in a continuous stirred tank reactor // *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*. 1972. V. 22. № 2. P. 149—164.
21. Aramendia M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas J.M., Moreno A., Urbano F.J. Dehydrogenation of cyclohexane over supported Pd catalysts, II. Influence of the support and reduction temperature // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1995. V. 56. № 1. P. 87—96.

УДК 544.473-039.63 : 546.55/.59;
546.262.3-31 : 542.943

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ Au-Cu/CeO₂ КАТАЛИЗАТОР: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ИЗБИРАТЕЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ СО

© 2013 г. Д.И. Потемкин^{1,2},
П.В. Снытников^{1,2},
Е.Ю. Семитут^{2,3}, П.Е. Плюсин^{2,3},
Ю.В. Шубин^{2,3}, В.А. Собянин^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

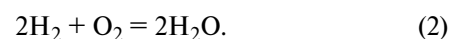
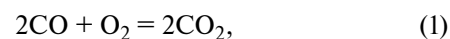
² Новосибирский государственный университет

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Введение

Водородсодержащие смеси, используемые для питания портативных энергоустановок на основе протонообменных мембранных топливных элементов (ПОМТЭ), получают конверсией углеводородного сырья с последующей паровой конверсией СО. Такие смеси обычно содержат, об.-%: СО — 0,5—2, СО₂ — 15—25 и пары воды — 5—10. Поскольку СО является ядом для анода ПОМТЭ, его концентрацию необходимо снижать до уровня менее 10 ppm. Одним из перспективных методов очистки водородсодержащей газовой смеси от СО является

избирательное окисление монооксида углерода в присутствии водорода, включающее две основные реакции:



Реакция окисления водорода (2) приводит к потере топлива для ПОМТЭ и снижает эффективность процесса, поэтому ее вклад желательно минимизировать.

Перспективными катализаторами избирательного окисления СО являются нанесенные наночастицы золота [1–4]. По сравнению с системами на основе металлов платиновой группы и медно-цериевыми катализаторами они более активны, особенно при низких температурах, но менее селективны, чем медно-цериевые системы [5]. Золотые катализаторы более чувствительны к присутствию в реакционной среде CO_2 и H_2O по сравнению с другими системами. Введение в реакционную смесь CO_2 и H_2O значительно снижает активность и максимально достижимую конверсию СО на золотых катализаторах за счет конкурентной адсорбции СО, CO_2 и H_2O [3, 5, 6]. Кроме того, золотые катализаторы демонстрируют низкую стабильность в условиях избирательного окисления СО вследствие спекания частиц золота.

Одним из способов изменения активности и повышения стабильности катализаторов является допирование золота вторым металлом, что было продемонстрировано в ряде работ. Нанесенные биметаллические Au-Pd катализаторы оказались лучше монометаллических в реакциях гидрирования циннамальдегида [7], прямого синтеза пероксида водорода [8–11], окисления первичных спиртов [12]. Нанесенные биметаллические Au-Pt катализаторы показали улучшенные характеристики в реакции электроокисления метанола [13] и селективного окисления глицерина [14]. Нанесенные биметаллические Au-Ir катализаторы проявили высокую активность в реакции окисления СО [15]. По сравнению с другими металлами медь и серебро могут легко образовывать сплавы с золотом, так как имеют одинаковую (гранцентрированную кубическую, ГЦК) с близкими параметрами кристаллическую решетку. Однако свойства нанесенных биметаллических катализаторов Au-Ag и Au-Cu мало изучены.

В работах [16–20] при исследовании свойств биметаллических Au-Cu катализаторов в избирательном окислении СО наблюдался синергетический эффект взаимодействия Au-Cu, выражающийся в увеличении селективности по сравнению с монометаллическими золотыми катализаторами и увеличении активности по сравнению с монометаллическими медными. Так, авторами [18] было показано, что $\text{Au-CuO}_x/\text{CeO}_2$ катализатор проявляет более высокую селективность, чем Au/CeO_2 . Свойства нанесенных на силикагель наночастиц Au-Cu сплава с различным соотношением Au/Cu изучались в работе [16]; биметаллические катализаторы получали адсорбцией ионов меди и восстановлением NaBH_4 на уже восстановленном золотом катализаторе. Было показано, что добавки меди приводят к увеличению дисперсности золота, что, вероятно, обусловлено повышенной устойчивостью биметаллических наночастиц к спеканию при прокаливании. Конверсия СО и селективность по CO_2 растут с уменьшением соотношения Au/Cu. Авторы [16] связывают синергетический эффект с изменениями электронного состояния (электронный эффект) золота и меди и реализацией (при низких температурах) бифункционального механизма (географический эффект), когда активация кислорода протекает на Cu, а СО адсорбируется и активируется на Au, в результате реакция протекает на границе Au и Cu. Таким образом, для обеспечения высокой активности и селективности биметаллического Au-Cu катализатора необходимо обеспечить тесный контакт атомов Au и Cu.

Нашей целью было разработать достаточно простой метод приготовления нанесенных Au-Cu катализаторов, который обеспечивает контактирование атомов Au и Cu на поверхности носителя. В предыдущих работах [21–23] нами был разработан метод получения нанесенных наночастиц сплавов металлов на основе разложения двойных комплексных солей в пористом пространстве носителей. Двойные комплексные соли (ДКС) переходных металлов — соединения, содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла — имеют ряд преимуществ в качестве предшественников наночастиц сплавов металлов:

— металлы-комплексобразователи в двойной комплексной соли «перемешаны» на молекулярном уровне, что позволяет легко получать при их разложении твердые растворы и интерметаллиды;

Потемкин Д.И. — мл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-97-47. E-mail: potema@catalysis.ru

Снытников П.В. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-94-71. E-mail: pvsnyt@catalysis.ru

Семитут Е.Ю. — мл. науч. сотрудник Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Тел.: (383) 316-56-33. E-mail: semitut@niic.nsc.ru

Плюсин П.Е. — канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: plus@niic.nsc.ru

Шубин Ю.В. — д-р хим. наук, доц., ведущий науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: shubin@niic.nsc.ru

Собянин В.А. — д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-93-23. E-mail: sobyanin@catalysis.ru

— стехиометрия комплекса-предшественника задает состав образующейся полиметаллической фазы;

— возможно регулирование фазового состава и морфологии наночастиц сплавов путем вариации условий разложения ДКС — температуры и атмосферы (окислительной, восстановительной или инертной).

Предложенный подход был адаптирован для получения Au-Cu катализаторов. Обычно золотые катализаторы получают из хлорсодержащих предшественников, что требует последующей тщательной отмывки от ионов хлора. Для упрощения процедуры приготовления нами использованы бесхлорный предшественник золота $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_3$, где en — $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Оксалат меди(II) был выбран в качестве комплексного аниона. Взаимодействие этих двух солей в пористом пространстве носителей приводит к осаждению малорастворимой ДКС $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а при последующем восстановлении образуются нанесенные наночастицы сплава $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$.

Нами приготовлены путем разложения двойной комплексной соли $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и исследованы физико-химическими методами биметаллические Au-Cu катализаторы, изучены их каталитические свойства в реакции избирательного окисления CO в сопоставлении с монометаллическими золотыми и медными катализаторами, полученными из соответствующих комплексных ионов.

Экспериментальная часть

Синтез катализаторов

Оксид церия получали разложением $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе при 400°C в течение 2 ч. Площадь удельной поверхности носителя составила $100\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

Биметаллический катализатор готовили путем двухстадийной последовательной пропитки оксида церия необходимыми количествами водных растворов солей $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{O}_x)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (для увеличения растворимости оксалата меди в раствор добавляли небольшое количество $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). После каждой пропитки образец сушили при 80°C 12–16 ч. На финальной стадии образец восстанавливали в токе 5 % H_2 в Ag при 400°C в течение 2 ч. Содержание золота и меди в катализаторе было задано 3,37 и 1,63 мас.% соответственно. Монометаллические катализаторы получали путем одностадийной пропитки оксида церия необходимыми количествами водных растворов солей $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_3$ или $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{O}_x)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с последующей сушкой и восстановлением в токе 5 % H_2 в Ag при 400°C в течение 2 ч. Характеристики всех приготовленных катализаторов и соответствующие обозначения приведены в таблице.

Механическая смесь монометаллических Au/CeO₂ и Cu/CeO₂ катализаторов была приготовлена путем перемешивания порошков катализаторов с последующим прессованием и таблетированием.

Физико-химические методы исследования

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили, анализируя дифракционные картины, полученные на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор $d_{001} = 3,345\text{ \AA}$, комнатная температура). Образцы готовили, растирая в агатовой ступке в присутствии этанола. Полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания образец представлял собой тонкий ровный слой толщиной $\approx 100\text{ мкм}$. Регистрация дифрактограмм проводилась в пошаговом режиме ($\Delta 2\theta = 0,1^\circ$) в диапазоне углов 2θ от 20 до 55° . Для обработки данных использовали

Химический состав катализаторов, текстурные и структурные характеристики

Образец	Условное обозначение	Содержание Au*, мас. %	Содержание Cu*, мас. %	Соотношение Au/Cu на поверхности**	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	D^{***} , нм
AuCu/CeO ₂	AuCu-Ce	3,4	1,6	0,10	85	0,22	16 ($\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$)
Au/CeO ₂	Au-Ce	3,4	—	—	93	0,22	4,5 (Au)
Cu/CeO ₂	Cu-Ce	—	1,5	—	95	0,22	35 (Cu)

* Содержание металлов определено методом атомно-абсорбционной спектрометрии.
 ** Оценено из данных РФЭС.
 *** Размер области когерентного рассеивания рассчитывали по уравнению Шеррера.

программы PowderCell v.2.4 and WINFIT 1.2.1, которые позволяют проводить расчет фазового состава, параметров решетки и размера кристаллитов. База данных PDF [24] использовалась для сравнения. Состав биметаллических фаз определяли, исходя из параметров решетки с использованием экспериментальной калибровочной кривой, построенной на основе литературных и экспериментальных данных, которая приведена в нашей предыдущей работе [25].

Химический состав образцов анализировали с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Hitachi Z-8000.

Площадь удельной поверхности БЭТ и объем пор определяли по полным изотермам адсорбции/десорбции азота при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ на приборе ASAP 2400 instrument.

Данные о химическом составе и текстурных характеристиках образцов приведены в таблице.

Исследование AuCu-Ce катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (разрешение 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ). Изображения анализировали методом фурье-преобразования.

Исследование образца AuCu-Ce до и после реакции методом рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии проводили на спектрометре Kratos ES300 с MgK_{α} -излучением (1253 эВ). Глубина анализа составляла 2–3 нм. Калибровку спектров проводили по линии $\text{Ce}3d\text{ }U'''$ с энергией 916,7 эВ. Для определения качественного химического состава и наличия примесей были сняты обзорные спектры в диапазоне энергий связи 0–1100 эВ с шагом по энергии 1 эВ, при постоянной энергии пропускания анализатора $HV = 50$. Для определения концентраций элементов, обнаруженных на поверхности образцов катализаторов, были записаны узкие спектральные районы наиболее интенсивных линий для каждого элемента, которые были нормированы в соответствии с атомными коэффициентами чувствительности [26].

Исследование каталитической активности в реакции избирательного окисления CO

Реакцию избирательного окисления CO проводили в U-образном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 3 мм, длина слоя катализатора 30 мм) с неподвижным слоем гранулированного катализатора при атмосферном давлении. В реактор помещали

50 мг катализатора (фракция 0,1–0,2 мм), перемешанные с 150 мг кварца (та же фракция). Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в центр слоя катализатора.

Эксперименты проводили в смеси следующего состава, об. %: CO — 1, O₂ — 0,6, H₂O — 10, CO₂ — 20, H₂ — 60 и He-баланс. Реакционная смесь содержала CO₂ и H₂O в концентрациях, отвечающих составу типичной водородсодержащей смеси, получаемой на выходе из реактора низкотемпературной паровой конверсии CO [29]. Несмотря на то что для достижения выходной концентрации CO менее 10 ppm оптимальным является соотношение $[\text{O}_2]/[\text{CO}] = 1\div 1,5$ [29–31], эксперименты проводили при соотношении $[\text{O}_2]/[\text{CO}] = 0,6$ для более наглядного сравнения активности и селективности различных катализаторов (при малом избытке кислорода даже незначительные различия в селективности катализаторов приводят к значительным отличиям в количестве окисляемого CO) и для минимизации не-изотермичности каталитического слоя. Суммарный газовый поток составлял 230 н. см³·мин⁻¹, что соответствовало объемной скорости подачи (WHSV) 276 000 см³·г⁻¹·ч⁻¹. Перед каждым экспериментом катализатор обрабатывали в течение 1 ч в реакционной среде при температуре 200 °C, после чего проводили несколько циклов подъема/снижения температуры.

Для определения концентраций веществ в реакционной смеси до и после реактора газовую смесь анализировали с помощью хроматографа «Хромос ГХ-1000», оснащенного детектором по теплопроводности (ДТП) (молекулярные сита СаА) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД) (Porapak Q) с метанатором, который позволяет с высокой точностью определять концентрации углеродсодержащих веществ. Чувствительность анализа по CO, CH₄ и CO₂ превышала 1 ppm, а по O₂ была на уровне 10 ppm. Разбаланс по углероду во всех экспериментах не выходил за пределы $\pm 1\%$.

Протекание реакции избирательного окисления CO характеризовали поглощением CO ($\Delta[\text{O}]$), кислорода ($\Delta[\text{O}_2]$) и водорода ($\Delta[\text{H}_2]$), а также селективностью (S_{CO}), которые вычисляли по следующим выражениям:

$$\Delta[\text{CO}] = [\text{CO}]_{\text{вход}} - [\text{CO}]_{\text{выход}}, \quad (1)$$

$$\Delta[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_{\text{вход}} - [\text{O}_2]_{\text{выход}}, \quad (2)$$

$$\Delta[\text{H}_2] = \Delta[\text{O}_2] - \frac{1}{2} \Delta[\text{CO}], \quad (3)$$

$$\Sigma_{\text{CO}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{[\text{CO}]_{\text{вход}} - [\text{CO}]_{\text{выход}}}{[\text{O}_2]_{\text{вход}} - [\text{O}_2]_{\text{выход}}} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где $[\text{CO}]_{\text{вход}}$ и $[\text{O}_2]_{\text{вход}}$ — входные концентрации CO и O₂ соответственно; $[\text{CO}]_{\text{выход}}$ и $[\text{O}_2]_{\text{выход}}$ — выходные концентрации CO и O₂ соответственно.

Результаты и обсуждение

Дифрактограммы церий-содержащих катализаторов (рис. 1) содержат пики, соответствующие оксиду церия и ГЦК металлов: металлической меди для Cu-Ce, металлического золота для Au-Ce и твердого раствора Au_{0,4}Cu_{0,6} для AuCu-Ce катализаторов. Пик при $2\theta = 40,8^\circ$ на дифрактограмме AuCu-Ce катализатора соответствует наночастицам неупорядоченного (не было обнаружено ни одного сверхструктурного пика) твердого раствора Au_{0,4}Cu_{0,6} ($D_{\text{XRD}} = 16$ нм). Состав частиц полностью совпадает с заданным стехиометрией двойной комплексной соли. Оценка на основе корундовых чисел золота, меди и оксида церия показала, что почти все золото в Au-Ce катализаторе и золото и медь в AuCu-Ce катализаторе видны на дифрактограммах, в то время как для Cu-Ce катализатора методом РФА было обнаружено не более 1 мас.% металлической меди Cu⁰ ($D_{\text{XRD}} = 35$ нм). Остальная медь, наиболее вероятно, представлена в виде кластеров или поверхностного твердого раствора с оксидом церия. Возможность такого образования была показана нами ранее в работе [27].

Структура AuCu-Ce катализатора была исследована более подробно с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). На микроснимках (рис. 2, а, б) отчетливо видны кристаллиты оксида церия, а также металлические частицы размером 10–15 нм. Анализ межплоскостных расстояний этих частиц подтвердил образование биметаллических Au-Cu наночастиц, их состав соответствует интервалу от Au_{0,4}Cu_{0,6} (см. рис. 1, а) до Au_{0,6}Cu_{0,4} (см. рис. 1, б). Это согласуется с данными, полученными методом РФА, и близко к составу, заданному на стадии приготовления образцов. На рис. 2, б видна частица твердого раствора Au_{0,6}Cu_{0,4} размером ≈ 8 нм, в то время как на рис. 2, а видна удлиненная частица ин-

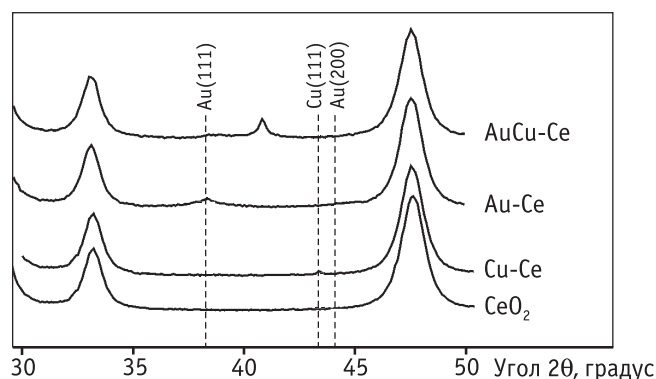


Рис. 1. Дифрактограммы носителя CeO₂ и AuCu-Ce, Au-Ce и Cu-Ce катализаторов

терметаллида состава Au₂Cu₃ (острые углы между кристаллографическими плоскостями составили 60°), образование которой может быть результатом упорядочения твердого раствора.

Состояние поверхности AuCu-Ce катализатора было исследовано методом рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии. На рис. 3, а, б представлены РФЭ-спектры линий Au4f и Cu2p AuCu-Ce катализатора — свежеприготовленного и после воздействия реакционной среды. Энергии связей в спектре Au4f для свежеприготовленного образца и образца после реакции практически идентичны: 83,9 и 84,0 эВ соответственно. Оба эти значения типичны для металлического золота. Воздействие реакционной среды не оказывает влияния на зарядовое состояние золота. Для свежеприготовленного образца и образца после реакции спектр линии Cu2p содержит пик с энергией связи 932,6 эВ, что соответствует металлической меди. В спектрах не было обнаружено меди в состоянии Cu(II) (отсутствует сателлитный пик с энергией связи 941–942 эВ). Из полученных спектров трудно судить о наличии меди в состоянии Cu(I), так как линия последнего может перекрываться фоном от неупруго

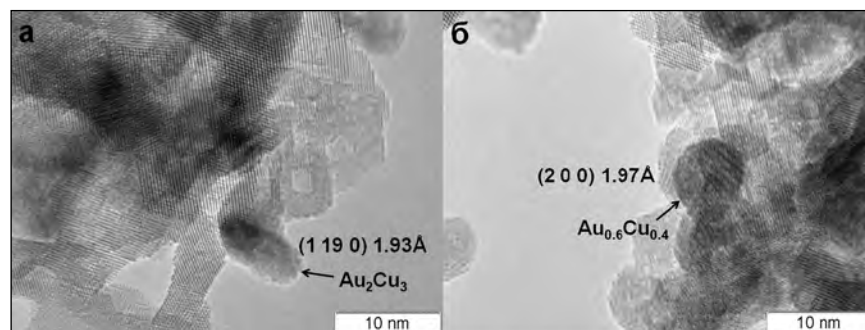


Рис. 2. ПЭМ ВР микрофотографии AuCu-Ce катализатора

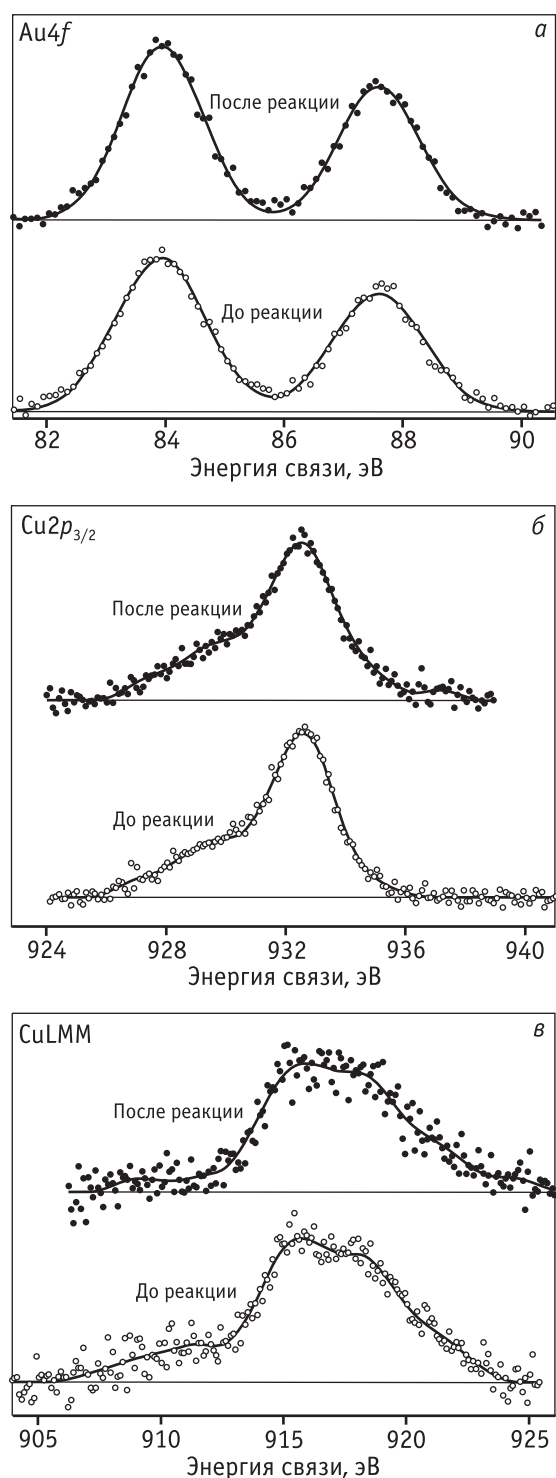


Рис. 3. Au4f (а) и Cu2p (б) фотоэлектронные и CuLMM оже (в)-спектры AuCu-Ce катализатора до и после реакции

рассеянных электронов Ce3d, которые ответственны за появление плеча с энергией связи 929,6 эВ. Присутствие меди в состоянии Cu(I) в обоих образ-

цах было подтверждено наличием пика с энергией связи 916,0 эВ в линии $L_3M_{45}M_{45}$ в оже-спектрах (рис. 3, в) [28]. Таким образом, медь в катализаторах присутствует в двух формах: металлической Cu^0 и оксида Cu^{1+} . После проведения реакции состояние меди не меняется. Однако следует учитывать, что до проведения РФЭС-съемки образцы контактировали с окислительной атмосферой воздуха. В таблице приведено атомное соотношение Cu/Au, рассчитанное, исходя из результатов РФЭ спектроскопических экспериментов для AuCu-Ce катализатора до и после воздействия реакционной среды. Поверхностная концентрация меди существенно превышает таковую для золота. Избыток атомов меди на поверхности и присутствие Cu(I) может быть объяснено частичной сегрегацией биметаллических Au-Cu частиц на воздухе при комнатной температуре с образованием островков или слоев оксида меди на поверхности биметаллических частиц в соответствии с данными [20]. Авторы наблюдали сегрегацию в условиях окисления CO (1 об.% CO и 1 об.% O₂, He-баланс) даже при комнатной температуре. Отсутствие ощутимых изменений в состояниях Au и Cu в ходе реакции также может быть объяснено этим феноменом.

В реакции избирательного окисления CO были исследованы катализаторы, нанесенные на оксид церия (AuCu-Ce, Au-Ce, Cu-Ce и механическая смесь Au-Ce и Cu-Ce). Результаты испытаний представлены на рис. 4. На всех образцах наблюдались типичные вулканообразные температурные кривые поглощения CO. При высоких температурах происходило снижение конверсии CO из-за недостатка кислорода, обусловленного ускорением конкурирующей нежелательной реакции окисления водорода. Реакция, обратная паровой конверсии CO, в данных условиях не протекает. Образование метана также не было зарегистрировано. Для всех катализаторов наблюдаемые температурные зависимости $\Delta[CO]$, $\Delta[O_2]$, $\Delta[H_2]$ и S_{CO} были полностью воспроизведены в нескольких последовательных циклах повышения/понижения температуры.

На Au-Ce и механической смеси Au-Ce и Cu-Ce окисление CO начиналось при 75 °C (см. рис. 4, а). В случае AuCu-Ce и Cu-Ce систем начало окисления сдвигалось в область более высоких температур: 100 и 125 °C соответственно. Максимальная конверсия CO на Au-Ce достигалась при 162 °C и не превышала 60 %. Конверсия кислорода в этих условиях составляла 100 %. Дальнейшее увеличение

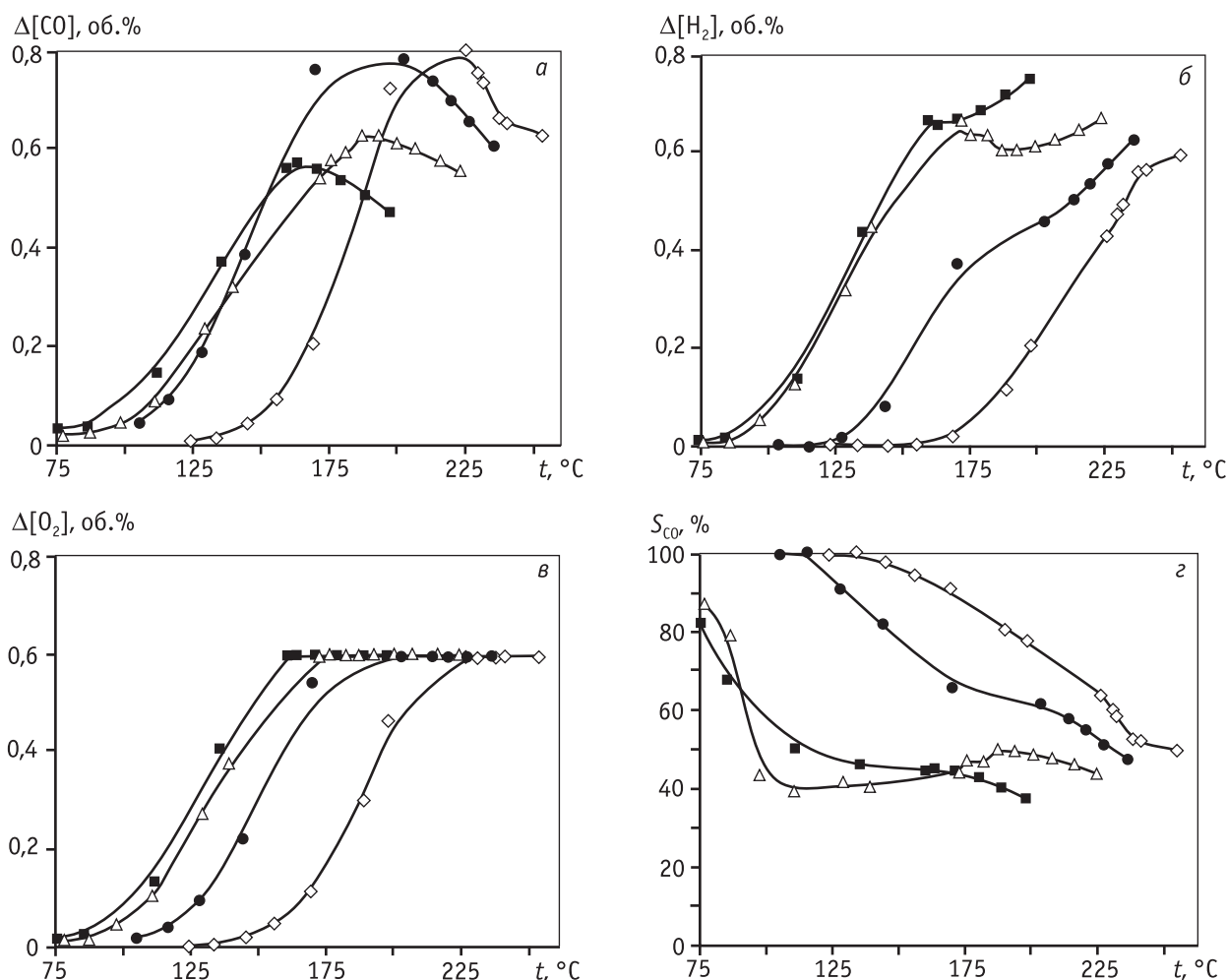


Рис. 4. Температурные зависимости поглощения CO (а), H₂ (б), поглощения кислорода (в) и селективности (з) на катализаторах AuCu-Ce, Au-Ce, Cu-Ce и механической смеси Au-Ce и Cu-Ce катализаторов. Состав смеси (об.%): CO – 1,0, O₂ – 0,6, H₂O – 10, CO₂ – 20, H₂ – 60 и He-баланс. Объемная скорость подачи смеси (WHSV) – 276 000 см³·г⁻¹·ч⁻¹
● – AuCu-Ce; ■ – Au-Ce; ◇ – Cu-Ce; △ – Au-Ce + Cu-Ce

температуры приводило к уменьшению конверсии CO и селективности за счет ускорения конкурирующей реакции окисления водорода при полной конверсии кислорода. Наименее активным оказался Cu-Ce катализатор. Однако он был более селективным, чем Au-содержащий образец. В относительно узком температурном интервале (200–230 °C) конверсия CO составила 75–80 % при селективности более 65 %. Подобное поведение является обычным для Cu-Ce систем [3, 5, 27, 29–31].

Характер кривых поглощения CO и селективности для механической смеси Au-Ce и Cu-Ce катализаторов указывает на то, что поведение данной системы является суперпозицией независимых процессов, протекающих на Au- и Cu-содержащих активных центрах. Как видно из рис. 4, а, окисление

CO при температурах ниже 130 °C (где монометаллический Cu-Ce катализатор неактивен) протекает так же, как на монометаллическом Au-содержащем катализаторе. В этой области расход CO увеличивается вплоть до 0,3 об.%, а селективность снижается на 40 %. При температурах выше 150 °C вклад реакции окисления CO на Cu-Ce, которая протекает с большей селективностью, становится значительным. В результате селективность вновь увеличивается и достигает локального максимума 50 % при 185 °C, а кривая поглощения водорода имеет локальный минимум при этой температуре.

Биметаллический AuCu-Ce катализатор показал лучшие характеристики в избирательном окислении CO: Поглощение CO около 0,80 об.% и селективность более 65 % достигаются в температурном

интервале 125—200 °С. Как видно из рис. 4, каталитические характеристики AuCu-Ce катализатора и механической смеси Au-Ce и Cu-Ce (содержащей такие же количества Au и Cu, как и биметаллический катализатор) существенно отличаются, что указывает на наличие синергетического эффекта взаимодействия между атомами Au и Cu в катализаторе.

Введение меди в Au-Ce катализатор значительно снижает скорость окисления водорода на катализаторе. В то время как температуры начала окисления CO на Au-Ce и AuCu-Ce отличаются на 25 °С (75 и 100 °С соответственно), температуры начала окисления водорода на катализаторах различаются на 45 °С (80 и 125 °С соответственно). По сравнению с монометаллическим золотым катализатором вся кривая температурной зависимости поглощения водорода на биметаллическом катализаторе сдвинута в область более высоких температур на 40—45 °С. При этом кривые температурных зависимостей поглощения CO достаточно близки. Это позволяет на биметаллическом катализаторе окислять значительно большее количество CO при более высокой селективности.

К сожалению, полученные нами данные о каталитической активности биметаллического AuCu-Ce катализатора достаточно сложно количественно сравнить с данными, известными из литературных источников. Во многих работах, например [16, 19], активность Au-Cu катализаторов в избирательном окислении CO исследовалась в модельных смесях, содержащих только CO, O₂, H₂ и инертный газ. Наиболее близкие условия экспериментов были в работах [17, 18], где использовались смеси с соотношением [O₂]/[CO] = 1, которые, как нами отмечалось ранее, позволяют достигать более высоких значений конверсии CO. Однако при такой концентрации кислорода значительное воздействие на наблюдаемые каталитические характеристики оказывают процессы тепло- и массопереноса, в частности могут наблюдаться локальные перегревы катализатора [30, 32]. Это может вносить серьезные искажения в наблюдаемые зависимости конверсии CO, O₂ и селективности от температуры, не позволяя провести адекватное сравнение каталитических характеристик.

Качественное сравнение результатов наших экспериментов и литературных данных однозначно свидетельствует о том, что биметаллические Au-Cu катализаторы позволяют достигать больших кон-

версий CO по сравнению с монометаллическими медными и золотыми катализаторами.

Выводы

В работе предложен простой и удобный метод приготовления нанесенных биметаллических Au-Cu катализаторов, основанный на разложении двойной комплексной соли [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O в порах носителя. Такой подход позволяет селективно получать наночастицы медно-золотого сплава заданного состава на поверхности носителя. Исследование катализаторов методами РФА, ПЭМ ВР и РФЭ спектроскопии подтвердило образование частиц Au_{0,4}Cu_{0,6} твердого раствора на поверхности оксида церия. Состав твердого раствора соответствует стехиометрии двойной комплексной соли. Свойства катализаторов исследованы в избирательном окислении CO в водородсодержащей смеси, содержащей CO₂ и H₂O. Лучшие характеристики показал биметаллический AuCu-Ce катализатор, позволяющий окислять значительно большее количество CO при более высокой селективности в присутствии CO₂ и H₂O в смеси по сравнению с монометаллическим Au/CeO₂ катализатором. Данный эффект обусловлен значительным снижением скорости окисления водорода на биметаллическом катализаторе.

Авторы благодарят Р.В. Гуляева и А.В. Ищенко за помощь в проведении РФЭ спектроскопических и ПЭМ ВР анализов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 11-03-00668 а, Интеграционного проекта СО РАН № 124, ГК № 11.519.11.3021, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» и проекта 14.132.21.1456 (Д.И. Потемкин, Е.Ю. Семитут).

Литература

1. Denkwitz Y., Schumacher B., Kucerova G., Behm R.J. // J. Catal. 2009. Vol. 267. P. 78.
2. Galletti C., Fiorot S., Specchia S., Saracco G., Specchia V. // Chem. Eng. J. 2007. Vol. 134. P. 45.
3. Sciré S., Crisafulli C., Riccobene P.M., Patané G., Pistone A. // Appl. Catal. A. 2012. Vol. 417—418. P. 66.
4. Liao X., Chu W., Dai X., Pitchon V. // Appl. Catal. A. 2012. Vol. 449. P. 131.
5. Avgouropoulos G., Ioannides T., Papadopoulou Ch., Batista J., Hocevar S., Matralis H.K. // Catal. Today 2002. Vol. 75. P. 157.

6. Avgouropoulos G., Papavasiliou J., Tabakova T., Idakiev V., Ioannides T. // *Chem. Eng. J.* 2006. Vol. 124. P. 41.
7. Yang X., Liao S., Song H., Li Y., Fu Z., Su Y. // *J. Catal.* 2012. Vol. 291. P. 36.
8. Edwards J.K., Solsona B.E., Landon P., Carley A.F., Herzing A., Kiely C.J., Hutchings G.J. // *J. Catal.* 2005. Vol. 236. P. 69–79.
9. Menegazzo F., Butri P., Signoretto M., Manzoli M., Van-kova S., Boccuzzi F., Pinna F., Strukul G. // *J. Catal.* 2008. Vol. 257. P. 369.
10. Lopez-Sanchez J.A., Dimitratos N., Glanville N., Kesavan L., Hammond C., Edwards J.K., Carley A.F., Kiely C.J., Hutchings G.J. // *Appl. Catal. A.* 2011. Vol. 391. P. 400.
11. Bernadotto G., Menegazzo F., Pinna F., Signoretto M., Cruciani G., Strukul G. // *Appl. Catal. A.* 2009. Vol. 358. P. 129.
12. Enache D.I., Edwards J.K., Landon P., Solsona-Espriu B., Carley A.F., Herzing A.A., Watanabe M., Kiely C.J., Knight D.W., Hutchings G.J. // *Science* 2006. Vol. 311. P. 362.
13. Luo J., Njoki P.N., Mott D., Wang L., Zhong C.-J. // *Langmuir* 2006. Vol. 22(6). P. 2892.
14. Bianchi C.L., Canton P., Dimitratos N., Porta F., Prati L. // *Catal. Today* 2005. Vol. 102–103. P. 203.
15. Gómez-Cortés A., Díaz G., Zanella R., Ramírez H., Santiago P., Saniger J.M. // *J. Phys. Chem. C.* 2009 Vol. 113(22). P. 9710.
16. Liu X., Wang A., Zhang T., Su D.-S., Mou C.-Y. // *Catal. Today* 2011. Vol. 160. P. 103.
17. Mozer T.S., Dziuba D.A., Vieira C.T.P., Passos F.B. // *J. Pow. Sources* 2009. Vol. 187. P. 209.
18. Da Silva Lima Fonseca J., Ferreira H.S., Bion N., Pirault-Roy L., do Carmo Rangel M., Duprez D., Epron F. // *Catal. Today* 2012. Vol. 180 P. 34.
19. Gamboa-Rosales N.K., Ayastuy J.L., Gonzalez-Marcos M.P., Gutierrez-Ortiz M.A. // *Int. J. Hydrogen Energy* 2012. Vol. 37. P. 7005.
20. Liu X., Wang A., Li L., Zhang T., Mou C.-Y., Lee J.-F. // *J. Catal.* 2011. Vol. 278. P. 288.
21. Sobyenin V.A., Snytnikov P.V., Kozlov D.V., Vorontsov A.V., Korenev S.V., Gubanov A.I., Yusenko K.V., Shubin Yu.V., Venediktov A.B. Patent RU 2294240.
22. Potemkin D.I., Filatov E.Yu., Zadesents A.V., Snytnikov P.V., Shubin Yu.V., Sobyenin V.A. // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 207–208. P. 683.
23. Snytnikov P.V., Yusenko K.V., Korenev S.V., Shubin Yu.V., Sobyenin V.A. // *Kinet. Catal.* 2007. Vol. 48(2). P. 276.
24. PCPDFWin, Ver 1.30, JCPDS ICDD, Swarthmore, PA, USA, 1997.
25. Makotchenko E.V., Bykova E.A., Semitut E.Yu., Shubin Yu.V., Snytnikov P.V., Plyusnin P.E. // *J. Struct. Chem.* 2011. Vol. 52(5). P. 924.
26. Moulder J.F., Stickle W.F. in: P.E. Sobol (Ed.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden/Prairie/Minnesota, 1992.
27. Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Pakharukova V.P., Semin G.L., Moroz E.M., Sobyenin V.A. // *Kinet. Catal.* 2010. Vol. 51(1). P. 119.
28. Biesinger M.C., Lau W.M., Gerson A.R., Smart R.St.C. // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 257. P. 887.
29. Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Rebrov E.V., Sobyenin V.A., Hessel V., Schouten J.C. // *Chem. Eng. J.* 2010. Vol. 160. P. 923.
30. Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 176–177. P. 165.
31. Snytnikov P.V., Badmaev S.D., Volkova G.G., Potemkin D.I., Zyryanova M.M., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. // *Int. J. of Hydrogen Energy* 2012. Vol. 37. P. 16388.
32. Snytnikov P.V., Popova M.M., Men Y., Rebrov E.V., Kolb G., Hessel V., Schouten J.C., Sobyenin V.A. // *Appl. Catal. A.* 1. 2008. Vol. 350(1). P. 53.