

08,10

Влияние термообработки на формирование активных центров меди, полученных путем взаимодействия хлорида меди с Н-морденитом

© В.В. Срабионян, Г.Б. Сухарина, С.Ю. Каптелинин, В.А. Дурыманов, А.М. Ермакова,
Т.И. Курзина, Л.А. Авакян, Л.А. Бугаев

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: vvsrab@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 3 февраля 2020 г.
В окончательной редакции 3 февраля 2020 г.
Принята к публикации 11 февраля 2020 г.

Влияние температурных условий на формирование активных центров меди, полученных путем твердофазного ионного обмена между хлоридом меди и цеолитом Н-морденит изучено с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения в окологороговой (XANES) и в протяженной (EXAFS) областях спектров за К-краем меди, снятых в *in-situ* условиях реакции, при температурах, изменяющихся от комнатной до 400°C. Анализ спектров, выполненный с использованием прямых расчетов CuK-XANES и учета ангармонических поправок для фитинга CuK-EXAFS, позволил установить, что вплоть до 200°C ионный обмен не происходит и медь остается в состоянии CuCl. Повышение температуры более 200°C приводит к внедрению атомов меди в каркас цеолита.

Ключевые слова: XANES/EXAFS-спектроскопия, цеолиты, Cu-морденит, твердофазный синтез.

DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49477.018

1. Введение

Гетерогенный катализ на основе цеолитов, содержащих атомы переходных металлов, играет все большую роль в химической промышленности. Цеолиты представляют собой микропористые алюмосиликатные соединения с высокой площадью поверхности. Их высокая каталитическая активность обусловлена наличием активных центров, содержащих атомы переходных металлов, чем и объясняется большое количество исследований, посвященных изучению таких центров, в том числе, исследованиям центров в медьсодержащих цеолитах, благодаря их высокой активности в различных химических реакциях. Среди них особый интерес представляет реакция получения метанола из природного газа метана. Существующий на сегодняшний день коммерческий метод получения метанола из метана состоит из двух последовательных этапов: получение синтетического газа, являющегося смесью CO и H₂, и последующего каталитического процесса. Хотя такой путь является относительно эффективным по отношению к выходу метанола, он является достаточно дорогим в реализации и сопряжен с вредными серными загрязнениями. Метод получения метанола из природного газа на основе прямого окисления является значительно менее ресурсоемким (не требует высоких температур и давлений) по сравнению с развитыми на сегодняшний день промышленными технологиями. Трудность реализации такого процесса состоит, однако, в том, что более высокая реактивность получаемого метанола по сравнению с метаном способствует полному его окислению до CO₂ и H₂O.

В то же время, существуют работы, в которых показано, что цеолиты ZSM-5 и Мордениты (MOR) стабилизируют мостиковые центры M–O–M (M = Fe, Cu, Co), которые, в частности, способны производить метанол из метана в цеолитах Cu-ZSM-5 [1,2] и Cu-мордените (Cu-MOR) [3–6] путем активации связей C–H в метане и стабилизации образующихся на начальной стадии интермедиатов. В работах [3,6] показано, что в механизме эффективного превращения метана в метанол важную роль играют ионы Cu⁺, которые являются промежуточным продуктом в реакции с метаном и способны к расщеплению молекулярного кислорода в процессе формирования активных медных прекурсоров. Метод синтеза таких материалов, используемый при ионном обмене, влияет как на положение ионообменных катионов, так и на их количество. Традиционно реакция ионного обмена проводится суспензированием в водных растворах солей металлов. В процедуре жидкофазного ионного обмена, используемой для приготовления катализатора Cu-MOR в работе [7] в реакциях превращения метана в метанол, использовался ацетат меди или нитрат меди в качестве прекурсора для обмена ионов натрия с ионами Cu²⁺. Было показано, что восстановление ионов Cu²⁺, происходящее в процессе жидкофазного ионного обмена, не приводит к равномерному распределению ионов Cu⁺. С другой стороны, использование в качестве прекурсора хлорида меди в реакции жидкофазного ионного обмена в Na-ZSM-5 приводит к очень низким выходам метанола по сравнению с использованием ацетата меди или нитрата меди [1]. Для гомогенного распределения ионов Cu⁺ в цеолите Cu-MOR многообещающим представляется

метод твердофазного ионного обмена [8,9]. В настоящей работе такой обмен осуществляется путем механического смешивания порошков H-MOR и соли CuCl с последующей термической обработкой в потоке газа или в вакууме с целью вызвать газофазную реакцию Cu^+ с кислотными центрами Бренстеда, содержащими H [10]. При этом смесь H-MOR и CuCl нагревается до высоких температур с целью получения Cu^+ -MOR и HCl. Последний продукт выделяется и удаляется с газовым потоком.

Целью настоящей работы является изучение влияния температурных условий на формирование активных центров меди и определение локальной атомной структуры таких центров в образцах Cu-MOR, синтезированных методом твердофазного ионного обмена $\text{CuCl} \leftrightarrow \text{H-MOR}$ (раздел 2). В разделе 3 представлены результаты определения структуры ближнего окружения атомов меди в образцах Cu-MOR, полученных при температурах от комнатной (room temperature — RT) до 200°C. Структурный анализ выполнен методами спектроскопии рентгеновского поглощения в околопороговой (XANES) и протяженной (EXAFS) областях спектров [11].

2. Экспериментальные и теоретические методы

2.1. Синтез образцов Cu-Морденита

Исследуемые образцы были получены в работе [12]. Для приготовления H-MOR использовалась суспензия Na-MOR (Si/Al=8.5) (10 g.) в 1 mol раствора NH_4NO_3 в деионизированной воде (300 ml) для обмена NH_4^+ . Раствор размешивался и нагревался до 60°C в течении 2-х h. После охлаждения суспензию фильтровали и осадок промывали деионизированной водой, затем высушивали при 120°C в течении 12 h. Высушенный цеолит был измельчен в очень тонкий порошок, и процедура водного ионного обмена, фильтрации, сушки и дробления была повторена. Затем цеолит был отожжен в потоке N_2 при 500°C в течении 3 h, после чего получается H-MOR. Для того, чтобы синтезировать Cu-MOR методом твердофазного ионного обмена, сначала смешивались порошки CuCl (42 mg) и H-MOR (0.7 g) и нагревались от комнатной температуры до 120°C со скоростью 1°C/min в потоке гелия. Затем, чтобы удалить воду из цеолита, давление понижалось до 2 mbar в течении 1 h. После этого продолжается нагревание в атмосфере гелия до 450°C со скоростью 1°C/min. Реакция при 450°C длилась в течении 40 h.

2.2. CuK-XAFS измерения и методика обработки спектров

Для установления влияния термообработки на формирование активных центров меди, полученных путем взаимодействия хлорида меди с цеолитом H-MOR, использовались методы XANES- и EXAFS-спектроскопии.

Спектры рентгеновского поглощения за K краем меди (CuK-XAFS) были измерены на линии SuperXAS Швейцарского источника синхротронного излучения института Пауля Шерера в Виллигене в Швейцарии [13]. Измерения спектров рентгеновского поглощения проводились в *in-situ* условиях: при комнатной температуре (Cu-MOR_RT), при 120°C (Cu-MOR_120), при 200°C (Cu-MOR_200), при 300°C (Cu-MOR_300) и при 400°C (Cu-MOR_400). Измерения приводились в гелиевой атмосфере, кроме измерений при температуре 120°C, которые проводились при условиях низкого давления. Первичная обработка Cu K-XAFS-спектров, включающая нормировку коэффициента поглощения $\mu(E)$ и последующее выделение из него осциллирующей части $\chi(k)$ в протяженной энергетической области спектра (EXAFS), выполнена с помощью широко распространенного программного пакета Ifeffit [14,15]. Анализ фурье-образов $F(R)$ экспериментальных CuK-EXAFS-спектров осуществлялся в шкале межатомных расстояний (R) на основе моделей ближнего окружения атомов меди в исследуемых катализаторах, при рассматриваемых температурах.

3. Результаты и обсуждение

Сопоставление экспериментальных CuK-XANES, измеренных в атмосфере гелия при температурах от комнатной (RT) до 400°C, а также модули Фурье-образов $|F(R)|$ $\chi(k)$ -функций, соответствующих CuK-EXAFS, в рассматриваемом температурном диапазоне представлены на рис. 1, a–c и рис. 1, d–f, соответственно. Как видно из рис. 1, a, d в температурном диапазоне от RT до 200°C в локальном атомном окружении меди изменений не происходит, все основные спектральные особенности A, B, C и D в CuK-XANES, и особенности F(R) в CuK-EXAFS сохраняются, а наблюдаемое уменьшение величин F(R) можно объяснить увеличением теплового движения атомов с ростом температуры.

3.1. Cu-MOR при температурах RT, 120 и 200°C

Для определения локальной структуры атомов Cu в процессе ионного обмена $\text{CuCl} \leftrightarrow \text{H-MOR}$ при температурах от RT до 200°C были выполнены расчеты XANES-спектров за K-краем Cu для наиболее вероятной модели ближнего окружения поглощающего атома Cu — структуры CuCl. Было выдвинуто предположение, что структура CuCl должна сохраняться, поскольку температуры в рассматриваемом диапазоне являются достаточно низкими. На рис. 2 представлено сопоставление экспериментального XANES за K-краем Cu в Cu-MOR при комнатной температуре (RT) с теоретическим спектром, рассчитанным для K-края Cu в CuCl. Рассчитанный, с использованием программного комплекса FDMNES [16], CuK-XANES-спектр в CuCl полностью описывает, представленный в работе [17],

Основные параметры, характеризующие локальную структуру Cu в образцах MOR_RT, Cu-MOR_120 and Cu-MOR_200

Образцы	Параметры парного потенциала $V(r)$			Параметры связей Cu–Cl				
	a , $\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$	b , $\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-3}$	c , $\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-4}$	S_0^2	R , \AA	σ^2 , \AA^2	C_3 , $\text{\AA}^3 \cdot 10^{-4}$	C_4 , $\text{\AA}^4 \cdot 10^{-5}$
Cu-MOR_RT	2.931	1.314	7.487	0.65	2.316	0.0070	1.33	-2.7
Cu-MOR_120				0.63	2.318	0.0084	4.11	-6.1
Cu-MOR_200				0.61	2.321	0.0094	8.22	-10.7

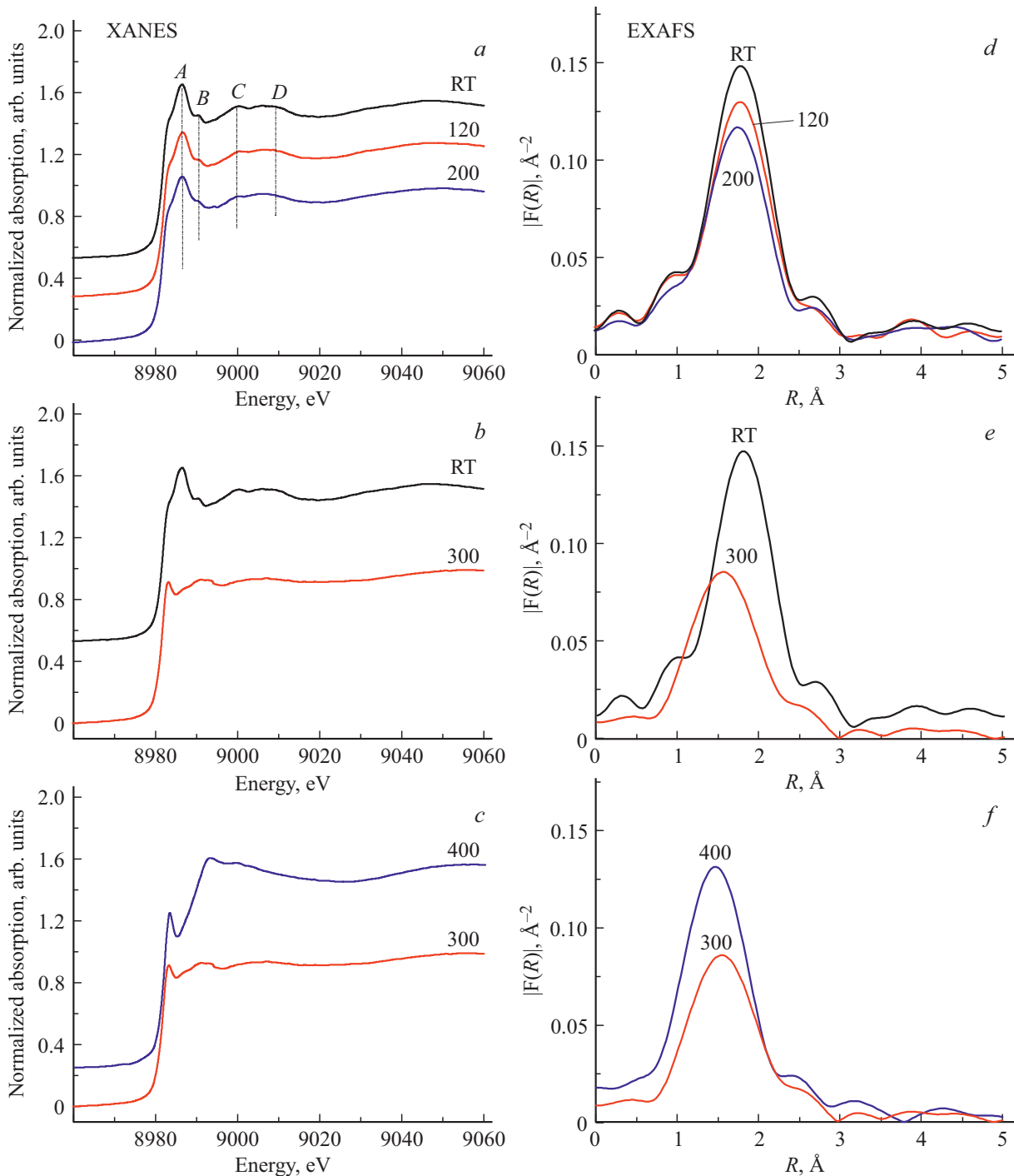


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных спектров рентгеновского поглощения XANES/EXAFS за K -краем Cu в процессе ионного обмена на разных стадиях синтеза при различных температурах: RT, 120 и 200°C (a,d); RT и 300°C (b,e); 300 и 400°C (c,f).

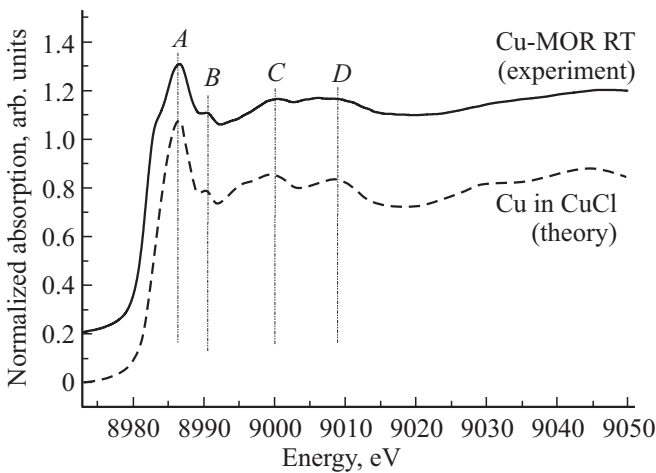


Рис. 2. Сопоставление экспериментального XANES за K-краем Cu в Cu-MOR при комнатной температуре (верхняя сплошная кривая) с теоретическим XANES за K-краем Cu в CuCl (нижняя штриховая кривая)

экспериментальный CuK-XANES-спектр в CuCl. Кроме того, как видно на рис. 2, сопоставление XANES-спектров за K-краем Cu позволило сделать вывод, что локальная атомная структура меди в образцах Cu-MOR-RT, Cu-MOR-120 и Cu-MOR-200 идентична локальной структуре меди в CuCl.

На первый взгляд эти вычисления противоречат EXAFS данным рис. 1. В структуре CuCl вторая сфера поглощающего атома Cu содержит 12 атомов меди на расстояниях 3.82 Å [18], их вклад должен быть отчетливо виден на F(R) в EXAFS за K-краем меди, однако на рис. 1 мы не наблюдаем ожидаемого результата. Наблюдаемое „противоречие“ объясняется в работе [17], где рассматривается локальное окружение Cu в CuCl для температурного диапазона от -267°C до 20°C. В [17] показано, что вклад второй сферы Cu в F(R) отчетливо виден при низких температурах и полностью исчезает при комнатной — RT. Наблюдаемое размывание вклада от второй сферы при комнатной и более высоких температурах предполагает, что для описания CuK-EXAFS требуется учет ангармонических эффектов обусловленный тепловым движением атомов, что особенно важно при больших значениях волнового числа фотоэлектрона (k) [19–21].

С этой целью, подгоночная модель локальной структуры Cu была реализована с учетом ангармонических эффектов, использовался ангармонический эффективный парный потенциал в виде разложения в ряд по значениям расстояний $r = R - R_0$ (R и R₀ — мгновенное и равновесное межатомные расстояния соответственно)

$$U(r) = \frac{a \cdot r^2}{2} + b \cdot r^3 + c \cdot r^4, \quad (1)$$

где a, b и c — параметры парного потенциала V(R). В рамках используемого приближения для учета ангармоничности в модельной формуле χ(k) EXAFS, a, b и c

были учтены в виде так называемого кумулянтного разложения с параметрами: R — межатомное расстояние, параметр Дебая–Валлера (DW) — σ₂ и кумулянты — C₃, C₄ [21,22]. Таким образом, принимая во внимание

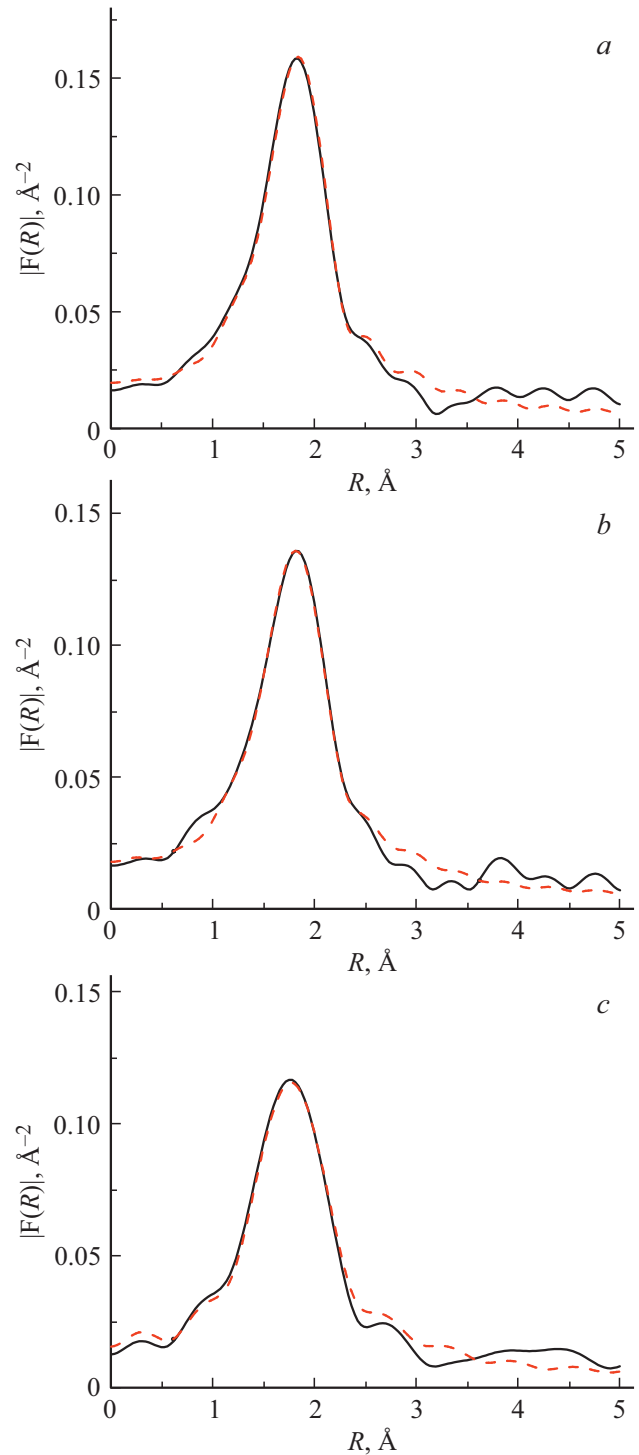


Рис. 3. Сопоставление модулей фурье-образов |F(R)| χ(k)-функций экспериментального CuK-EXAFS в цеолите Cu-MOR (сплошные черные кривые) с функциями подгонки (штриховые кривые) для образцов: Cu-MOR_RT (a), Cu-MOR_120 (b) и Cu-MOR_200 (c).

тот факт, что в результате анализа CuK-края XANES-спектров, оказалось, что локальная структура Cu в Cu-MOR при RT, 120 и 200°C остается такой же, как в CuCl, подгонка была выполнена одновременно для трех соответствующих спектров CuK-EXAFS. Такой подход позволил использовать всего восемь варьируемых параметров, в том числе четыре параметра a , b , c и R_0 при условии их независимости от температуры. Значения параметров, характеризующих локальную структуру Cu в Cu-цеолите, полученные при этих трех температурах, представлены в таблице. На рис. 3 показано, что в диапазоне $R \leq 3 \text{ \AA}$ подгонка, основанная на модели локальной структуры Cu, состоящей из одной оболочки с четырьмя ближайшими атомами Cl ($N_{\text{Cl}} = 4$, как в CuCl), позволила воспроизвести все основные особенности „экспериментального“ $F(R)$. Различия в значениях спектроскопического фактора S_0^2 для трех образцов находятся в пределах погрешности определения точности параметров амплитуды ($\sim 7\text{--}10\%$) согласно XAFS [23], а сами значения S_0^2 близки по значению к $S_0^2 \sim 0.8$ в CuCl из [17] и к $S_0^2 = 0.78$ в медной фольге, полученному из экспериментальных EXAFS-данных.

4. Заключение

Проведено рентгеноспектральное исследование влияния температуры на локальную атомную структуру меди в процессе твердофазного ионного обмена между хлоридом меди и цеолитом H-MOR. На основе метода конечных разностей (FDMNES) проведено моделирование околопороговой области спектров рентгеновского поглощения для наиболее вероятной локальной атомной структуры меди, реализуемой в температурном диапазоне от RT до 200°C. Верификация модели была выполнена на основе EXAFS-анализа с учетом ангармонических эффектов теплового колебания атомов. Полученные результаты позволили сделать вывод, что в трех образцах, соответствующих комнатной температуре, 120 и 200°C, более 90% атомов Cu находятся в фазе CuCl. При повышении температуры до 300 и 400°C, как XANES, так и EXAFS экспериментальные спектры меди претерпевают кардинальные изменения, свидетельствующие о том, что при изменении температуры от 200 до 300°C медь попадает в каркас цеолита, а при температуре от 300 до 400°C локальное окружение меди в цеолите претерпевает существенные изменения. Для определения таких структур необходимо использовать подход, основанный на получении наиболее вероятных моделей активного медьсодержащего центра методом теории функционала плотности, с последующим выбором той из моделей, которая обеспечит получение теоретических XANES-спектров меди и фурье-образов EXAFS в протяженной области межатомных расстояний в согласии с экспериментальными спектрами. Эти исследования будут выполнены в ближайшее время.

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Е.А. Бокховену (Швейцарский федеральный институт технологии и биоинженерии, ETH, Zurich) за участие и помощь в работе.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (РНФ) по проекту № 18-72-00096 „Изменения атомной и электронной структуры активных центров меди в Cu-цеолитах и их каталитическая активность в ходе реакций окисления метана до метанола“. Часть авторов: Л.А. Бугаев, Л.А. Авакян, Г.Б. Сухарина, Т.И. Курзина — благодарны Южному федеральному университету за финансовую поддержку.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.V. Beznis, B.M. Weckhuysen, J.H. Bitter. *Catal. Lett.* **138**, 14 (2010).
- [2] T. Sheppard, C.D. Hamill, A. Goguet, D.W. Rooney, J.M. Thompson. *Chem. Commun. (Camb)*. **50**, 11053 (2014).
- [3] E.M. Alayon, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven. *Chem. Commun.* **48**, 404 (2012).
- [4] S. Grundner, M.A.C. Markovits, G. Li, M. Tromp, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez, J.A. Lercher. *Nature Commun.* **6**, 7546 (2015).
- [5] M.H. Mahyuddin, A. Staykov, Y. Shiota, K. Yoshizawa. *ACS Catal.* **6**, 8321 (2016).
- [6] S.E. Bozbag, E.M.C. Alayon, J. Pecháček, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J. van Bokhoven. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 5011 (2016).
- [7] E.M.C. Alayon, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven. *Chim. Int. J. Chem.* **66**, 668 (2012).
- [8] C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Vlaic, M. Bellatreccia. *J. Phys. Chem. B* **101**, 344 (1997).
- [9] C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, M. Salvalaggio, F. Geobaldo, C. Otero Areán. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 1519 (1998).
- [10] G. Spoto, A. Zecchina, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Martra, G. Leofanti, G. Petrini. *Appl. Catal. B* **3**, 151 (1994).
- [11] J.A. van Bokhoven, C. Lamberti. *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications* (2015).
- [12] S.E. Bozbag, E.M.C. Alayon, J. Pecháček, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 5011 (2016).
- [13] P.M. Abdala, O.V. Safonova, G. Wiker, W. van Beek, H. Emerich, J.A. van Bokhoven, J. Sá, J. Szlachetko, M. Nachtegaal. *Chim. Int. J. Chem.* **66**, 699 (2012).
- [14] M. Newville. *J. Synchrotron Rad.* **8**, 322 (2001).

- [15] B. Ravel, M. Newville. J. Synchrotron Rad. **12**, 537 (2005).
- [16] Y. Joly. Phys. Rev. B **63**, 125120 (2001).
- [17] M. Vaccari, R. Grisenti, P. Fornasini, F. Rocca, A. Sanson. Phys. Rev. B **75**, 184307 (2007).
- [18] R.W.G. Wyckoff. Crystal Structures. John Wiley, N.Y. (1963).
- [19] D.S. Yang, S.K. Joo. Solid State Commun. **105**, 595 (1998).
- [20] N. Van Hung, N. Ba Duc, R.R. Frahm, J. Phys. Soc. Jpn **72**, 1254 (2003).
- [21] J.M. Tranquada, R. Ingalls. Phys. Rev. B **28**, 3520 (1983).
- [22] P. Fornasini, F. Monti, A. Sanson, J. Synchrotron Rad. **8**, 1214 (2001).
- [23] L.A. Bugaev, P. Ildefonse, A.M. Flank, A.P. Sokolenko, H.V. Dmitrienko. J. Phys. Condens. Matter **12**, 1119 (2000).

Редактор Д.В. Жуманов