

## **ЦИНКОВО-МЕДНЫЕ ОКСИДЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПЗАМЕЩЕННЫХ ОБРАЗЦОВ С ПОМОЩЬЮ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ**

А. Соколов, В. Трунов, В. Лебедев, О. Смирнов, А. Курбаков (Петербургский институт ядерной физики им. Константинова РАН (ПИЯФ), Гатчина, Ленинградская область, Россия)

Й. Ван ден Хойвел, Э. Батырев (Университет Амстердама (UvA), Амстердам, Нидерланды)

Т. Юрьева, Л. Плясова (Институт катализа им. Борескова СО РАН (БИК), Новосибирск, Россия)

Д. Торок (Институт физики твердого тела и оптики (RISSPO), Будапешт, Венгрия)

Метанол является сырьевой основой при производстве многих органических соединений, таких как формальдегид, метилметакрилат, диметилкрилат и многих других, имеющих по масштабам последующего использования промышленное значение. Эффективность и стоимость этих материалов в значительной степени зависит от эффективности и стоимости производства самого метанола. Поэтому понимание всех составляющих технологического процесса производства метанола, их оптимизация имеют важное значение.

Одной из значимых составляющих технологического процесса производства является использование различных катализаторов, от эффективности которых зависит во многом и конкурентоспособность производства метанола и вторичных органических соединений.

Медь-цинковые и медь-цинк-алюминиевые оксиды после специальной термогазовой обработки, селективные и активные в процессах при низких давлениях, часто используются для создания эффективных катализаторов. Методам и технологиям посвящены многочисленные публикации, но тем не менее имеются много дискуссионных вопросов о природе каталитической активности этих соединений.

Принципиально важно понимание следствий термообработки катализатора в атмосфере водорода, приводящей к существенному повышению каталитической эффективности соединения типа  $Zn_{1-x}Cu_xO$ . Электронная микроскопия и рентгеновская дифракция указывали на появление кластеров металлической меди, при этом вопрос о наличии водорода, его состоянии и локализации оставался открытым. Открытым оставался и вопрос о природе дефектов (размером порядка 50-150 Å) в объёме катализатора, между которыми и поверхностью кристаллических зёрен (на ней появлялись медные кластеры) происходил обмен медными атомами в процессе различных термообработок.

В то же время, как известно, одной из главных трудностей, стоящих на пути внедрения водородной энергетики, является отсутствие приемлемого способа хранения этого чрезвычайно проникающего и горючего газа. Баллоны с водородом, по сути, являются высоко взрывоопасными объектами. Несовременны и технологии хранения водорода в связанном состоянии. Одна из главных проблем водородной энергетики состоит в том, чтобы получать водород при помощи химических реакций непосредственно в самом электрическом генераторе.

В качестве эффективных способов хранения водорода рассматривались способы с применением: (1) гидридов; (2) углеродных материалов; (3) боргидрида натрия ( $NaBH_4$ ) и борана аммиака ( $BH_3-NH_3$ ,  $B_2H_6-NH_3$ ).

Требования к хранилищам водорода: (1) высокая емкость; (2) высокая скорость отдачи водорода; (3) 1500 рециклов насыщения-отдачи – весьма жесткие и трудно-совместимые.

Достигнутый уровень емкости по водороду – 2-6 вес.%. Во всех системах неудовлетворительной остается скорость отдачи водорода. Количество рециклов (50-100) ещё недостаточна для широкого внедрения таких материалов в повседневную практику.

Полученные результаты позволяют предположить, что оксидные медьсодержащие системы могут представлять интерес и в качестве хранилищ водорода. Система CuO-ZnO, содержит после восстановления значительное количество водорода, как растворенного в кластерах меди, так и образующего «водородное облако» вокруг кластеров меди. Для образца  $Cu_{0.08}Zn_{0.92}O$  количество растворенного водорода можно оценить на уровне (0.6-0.7)% весовых.

Эта проблема стимулировала проведение нейтронных исследований с использованием малоуглового рассеяния и брэгговской дифракции нейтронов. Для идентификации меди и водорода в объёме подготовленных образцов использовалось изотопное контрастирование по меди ( $^{63}Cu$  и  $^{65}Cu$ ) и водороду (H и D), поскольку нейтронное рассеяние чрезвычайно чувствительно к изотопному составу по меди и водороду.

В экспериментах использовались следующие установки: российско-французский 70-детекторный порошковый дифрактометр (ЛЛБ, Сакле, Франция), 48-детекторный порошковый дифрактометр (ПИЯФ, Гатчина), дифрактометры малоуглового рассеяния «Мембрана-2» (ПИЯФ, Гатчина) и «Yellow Submarine» (ИФТТ, Будапешт, Венгрия).

Выявлен сдвиг распределения для водорода, что указывает на наличие двух типов водорода – водород, локализованный на дефекте в объёме ZnO матрицы (маленький радиус, может занимать только часть объёмного дефекта), и водород, адсорбированный на его поверхности вблизи медного кластера. Такие связанные дефекты могут организовать электрохимическую пару и обеспечивать обмен Cu – H, эффективное направление которого зависит от состава и температуры газовой среды, в которую помещён образец. Именно такая пара осуществляет разложение молекулярного водорода на атомарный, участвующий в реакции синтеза метанола. По-видимому, в стационарных условиях существует равновесная концентрация  $H^+$  между поверхностным и объёмным дефектами.

Интересен вопрос о химическом составе объёмного дефекта. В качестве предположения может быть предложен химический состав соединения, заключённого в объёмном дефекте, типа  $Cu_{1-x-y}Zn_xH_y(OH)_2CO_3$ , напоминающий химический состав малахита. Именно чистый малахит при нормальном давлении на воздухе имеет температуру разложения ~ 500 К. Частичное замещение на Zn может поднять температуру разложения.

Также можно предположить, что рассеяние нейтронов от водорода, локализованного вблизи кластера меди и на объёмном дефекте, будет иметь разную температурную зависимость. В первую очередь, это может быть обусловлено ограниченностью объёма водорода, находящегося на дефекте ZnO матрицы. Эксперименты были проведены на образце  $ZnOCu_xH_y$  и существенная разница в рассеянии от водородной подсистемы наблюдались при понижении температуры. Результаты показывают, что температурная зависимость для малых q (область рассеяния от водорода, локализованного вблизи кластеров меди) и больших q (рассеяние от водорода на объёмных дефектах) существенно отличаются.

Работа поддержана Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek в рамках гранта NWO #047.015.004.