

---

## Твердофазный синтез медьсодержащих цеолитов: локальная атомная структура каталитически активных центров меди по данным XAS спектроскопии и DFT моделирования

*К.Э. Бдоян, В.Н. Раздоров, А.М. Ермакова, В.А. Дурыманов, Л.А. Авакян, Г.Б.*

*Сухарина, В.В. Прядченко*

*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

**Аннотация:** В настоящее время интенсивно разрабатываются различные катализаторы на основе цеолитов, содержащих ионы переходных металлов, обеспечивающие селективность реакции прямого окисления метана до метанола. В данной работе методом спектроскопии рентгеновского поглощения с использованием структурных моделей, полученных в рамках теории функционала плотности, исследована зависимость локальной атомной структура центров меди в цеолитах типа морденит, полученных методом твердофазного ионного обмена с использованием CuCl и H-MOR, от температуры отжига на разных стадиях синтеза. Определены характерные межатомные расстояния Cu-O и соответствующие координационные числа. Установлена зависимость доли ионов меди составе цеолита от температуры отжига.

**Ключевые слова:** EXAFS, DFT, цеолит, твердофазный синтез, морденит, синтез метанола

### Введение

Прямое окисление метана до метанола с практической точки зрения является перспективным методом получения метанола из природного газа, допускающим низкие рабочие температуры. Эффективное превращение метана в метанол позволит обеспечить устойчивый путь от сравнительно дешевого и чистого компонента – природного газа – до одного из основных прекурсоров химической промышленности [1–4]. Однако разработка подходящего катализатора мягких условий для такого процесса сталкивается с множеством проблем, главной из которых является более высокая реакционная способность продукта первичного окисления [5]. Многообещающим методом, который получает все большее внимание, является ступенчатая конверсия метана в метанол. Однако, более высокая реактивность получаемого метанола, по сравнению со вступающим в реакцию метаном, способствует полному его окислению, что существенно затрудняет технологический процесс окисления метана до метанола. Одним

---

из способов решения этой проблемы является формирование стабильного комплекса с первоначально образованным интермедиатом для предотвращения дальнейших реакций, приводящих к окислению до  $\text{CO}_2$  [6]. Для этого разрабатываются различные катализаторы, в том числе на основе медных цеолитов, обеспечивающие избирательность реакции окисления метана. Идентификация активных центров меди проблематична, так как Cu-цеолиты обычно содержат медь в различных структурных состояниях: изолированные ионы; димеры; олигомеры; наночастицы.

Было показано, что активные центры в Cu-MOR [7,8] могут активировать C-H связь в метане и стабилизировать первоначально образованный интермедиат. При использовании этих веществ, для производства метанола требуется многоступенчатый процесс [7], состоящий из: 1) активации кислорода, в ходе которого формируются активные кислород-металлические центры; [9,10] 2) последующей реакцией с  $\text{CH}_4$ , в ходе которой кислород-металлические центры, взаимодействуя с молекулами метана, образуют хемосорбированный интермедиат; [8] 3) десорбции метанола посредством реактивной обработки потоком влажного газа в условиях реакции, [7] или через экстракцию в растворителях при комнатной температуре [11]. В данной работе методом спектроскопии рентгеновского поглощения с использованием структурных моделей, полученных в рамках теории функционала плотности, исследована зависимость локальной атомной структура центров меди в цеолитах типа морденит, полученных методом твердофазного ионного обмена с использованием CuCl и H-MOR, от температуры отжига на разных стадиях синтеза.

### **Экспериментальные и теоретические методы.**

#### *Синтез и измерения EXAFS в in-situ условиях*

Для синтеза Cu-MOR и измерения спектров рентгеновского поглощения в протяженной по энергии области (EXAFS) в in-situ условиях

---

физическую смесь H-MOR весом 200мг и 12мг CuCl<sub>2</sub> измельчали в ступке в атмосфере аргона. Около 15 мг этой измельченной смеси было зафиксировано в тонкостенном кварцевом капилляре. Кварцевый капиллярный реактор нагревали в проточном сухом гелии в температурном диапазоне от комнатной температуры до 120<sup>0</sup> С. Поток газа был остановлен, и линия реактора была переключена на вакуум в течение одного часа для удаления воды, захваченной в цеолите. Затем в потоке гелия нагрев со скоростью 1 °С/мин до 400 °С. Реакции в твердом состоянии давали протекать в течение четырех часов при 400 °С для получения Cu-MOR.

**Рассмотренные образцы:** Образец Sample\_RT – это смесь Cu-Cl и H-MOR при комнатной температуре в атмосфере гелия, образец Sample\_120EVC – смесь Cu-Cl и H-MOR, нагретая до 120 °С в вакууме. Образцы Sample\_200HE, Sample\_300HE, Sample\_400HE – смеси Cu-Cl и H-MOR в атмосфере гелия при температурах 200, 300 и 400 °С, соответственно [12].

### **Теория DFT расчетов.**

Расчеты в рамках теории функционала плотности выполнены с использованием обменного корреляционного потенциала PBE [13]. Волновые функции разлагались по базису плоских волн, основные электроны учитывались в приближении ультра-мягкого псевдопотенциала. Расчет проводился с помощью программного комплекса Quantum Espresso [14]. Базисный набор плоских волн был ограничен энергией обрезания, равной 400 eV. Для подавления ложного взаимодействия между ионами меди соседних ячеек, введенных вследствие периодических граничных условий, использовалась суперячейка 1x1x3, так что рассматриваемая система содержала 432 атома с цеолитным каркасом размерами 18.3×20.5×22.7 Å. Из-

---

за большого размера системы, было достаточно рассмотреть электронные состояния только для Г-точки в зоне Бриллюэна.

Структурная оптимизация была выполнена с использованием метода BFGS [15]. Итеративный поиск минимума энергии системы завершался тогда, когда модуль силы, действующей на атом, оказывался меньше  $0.04 \text{ eV/\AA}$ . Оптимизация идеализированной цеолитной структуры, содержащей только атомы кремния и кислорода, позволила получить параметры ячейки, которые совпадали с параметрами, представленными в справочной базе данных цеолита. Следующим шагом к реальной системе была замена атома кремния в одном из четырех неэквивалентных кристаллографических положений атомами алюминия, обозначенными как T1, T2, T3 и T4. Оптимизированные алюмосиликатные структуры демонстрируют искажения тетраэдра кремния, которые находятся в хорошем согласии с нашими предыдущими результатами [16], где искажения 3+1 алюминия были показаны с помощью XAFS-спектроскопии. Данная методика успешно применяется на протяжении многих лет для изучения атомного строения различных типов материалов и позволяет с высокой степенью достоверности определять структурные искажения в результате разнообразных видов воздействий на исследуемые материалы [17,18].

Модели локальной атомной структуры медьсодержащего морденита были получены путем внедрения атома меди в окрестности положения замещенного алюминия и последующей структурной оптимизации. Как известно из работы [19], вероятность заполнения алюминием мест тетраэдра не одинакова, но находится в соотношении  $P_{T3} > P_{T4} > P_{T1} > P_{T2}$ , поэтому положения T3 и T4 являются наиболее вероятными. Результат структурной оптимизации оказался зависимым не только от позиций алюминия в тетраэдре, но также и от начальных позиций атома меди: к примеру, атом меди может располагаться вблизи T4 в 12-членном кольцевом канале или в 8-

---

членном кольце зигзагообразного канала. Рядом с положением ТЗ медь может быть размещена в зигзагообразном канале из 8 элементов или в прямом кольцевом канале из 8 элементов.

### Результаты и обсуждение

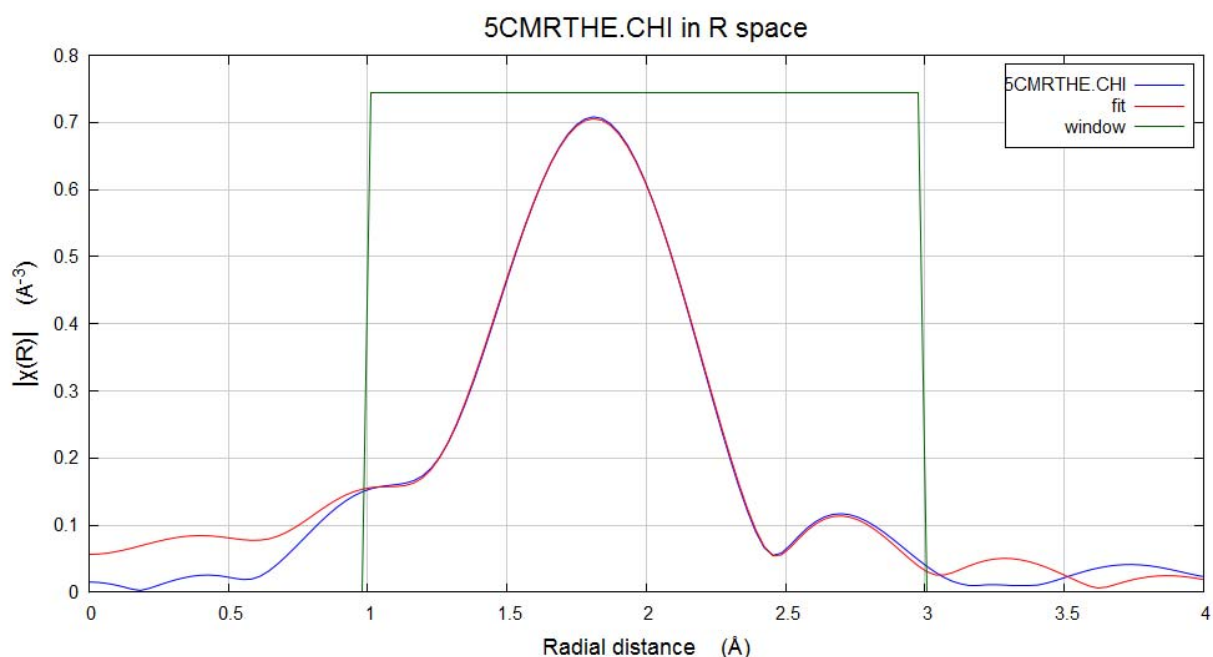
В соответствии с использованным методом синтеза можно предположить, что результирующая смесь порошков H-MOR и CuCl, полученная после смешивания, может содержать кристаллиты хлорида меди, а также морденит с частично внедренными ионами Cu. Исходя из этого предположения, мы провели фитинг спектров Cu K-EXAFS полученных материалов, используя следующее выражение для осциллирующей части коэффициента поглощения  $\chi(k)$ :

$$\chi(k) = C \cdot \chi_{\text{CuCl}}(k) + (1-C) \cdot \chi_{\text{Cu-O}}(k), \quad (1)$$

где  $\chi_{\text{CuCl}}(k)$  - теоретическая функция  $\chi(k)$  хлорида меди, рассчитанная с помощью FEFF8 в цепочечном приближении с использованием атомного кластера, содержащего 47 атомов (5 первых координационных сфер);  $\chi_{\text{Cu-O}}(k)$  соответствует фотоэлектронному обратному рассеянию на ближайшем атоме кислорода, который должен появиться вблизи иона Cu в структуре морденита. В этой модели параметр C означает долю атомов Cu, которые все еще находятся в хлориде, тогда как (1-C) представляет собой долю внедренных в цеолит ионов меди в ходе ионного обмена.

Следует заметить, что исключение первого слагаемого в (1) и использование только вклада Cu-O в функции  $\chi(k)$  не позволяет подогнать F(R) экспериментальной  $\chi(k)$  в области первых максимумов в |F(R)| от 1 до 3 Å. Это означает, что ближайшие атомы меди локализованы на разных расстояниях и, возможно, имеют разные типы. Таким образом, мы попытались выполнить подгонку F(R), основываясь на идее расщепления координационной сферы Cu-O на две, используя два вклада Cu-O в

теоретической  $\chi(k)$ . Такой подход дает сопоставимое качество подгонки с получаемым при использовании выражения (1), но физически неприемлемые значения структурных параметров. Чтобы подтвердить непригодность такой модели, мы выполнили набор процедур подгонки, изменяющих начальные значения параметров подгонки, используя оригинальный программный код StepwiseExafsFitting чтобы не пропустить возможный локальный минимум, который дает адекватные значения. Между тем, использование вкладов Cu-O и Cu-Cl дает как высокое качество подгонки, так и адекватные значения параметров (рисунок 1 и таблица 1).



**Рис. 1.** Сравнение  $|F(R)|$  экспериментальной (синяя кривая) и теоретической (красная кривая)  $\chi(k)$  функций. Теоретическая  $\chi(k)$ , полученная в результате подгонки с использованием вкладов Cu-O и Cu-Cl.

**Таблица 1**

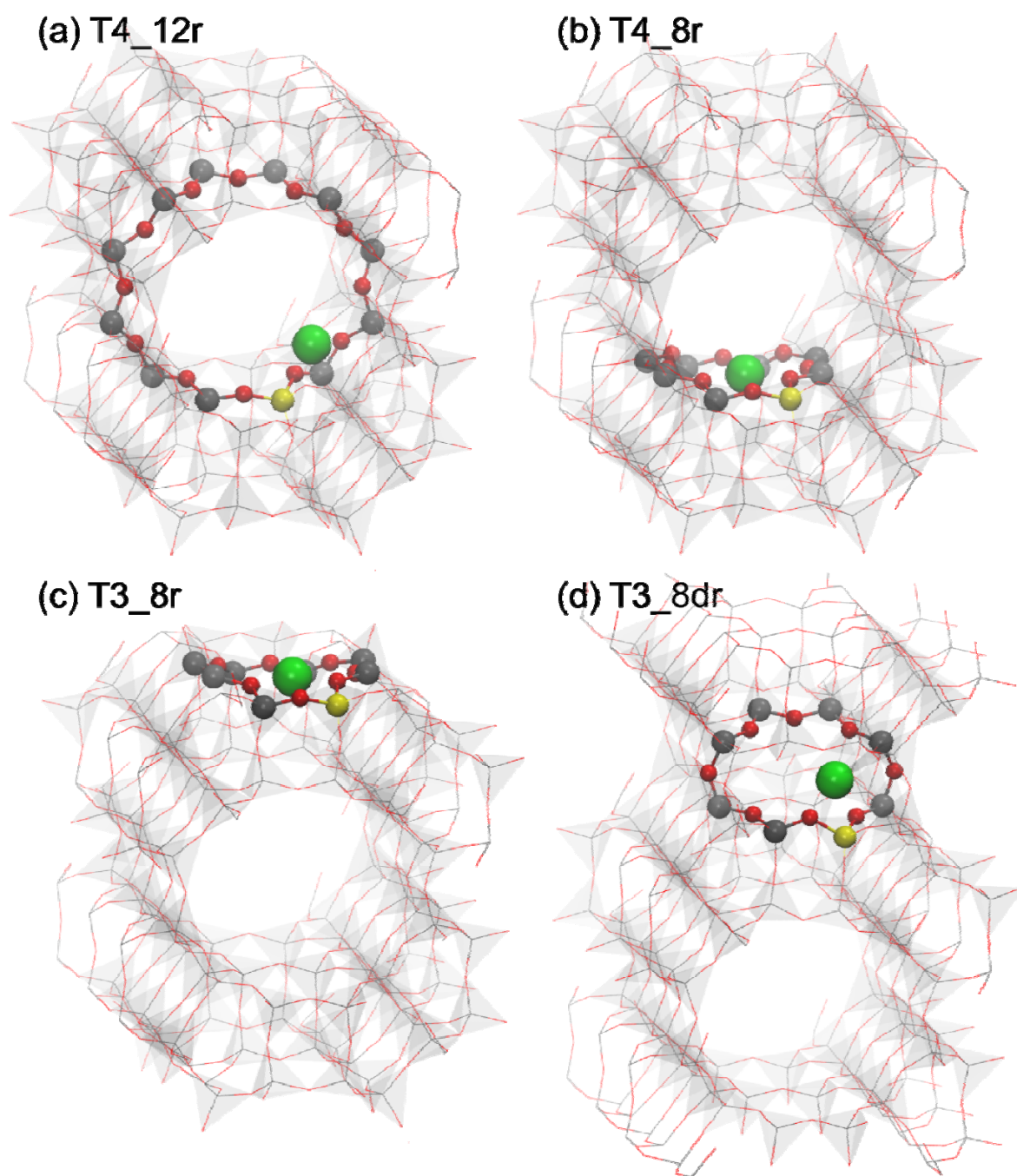
Вклад	$N \cdot S_0^2$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$E_0, \text{eV}$	$R, \text{Å}$
Cu-Cl	1.75	0.009	6.0	2.32
Cu-O	0.88	0.013	3.0	2.15

Однако полученная информация с использованием вкладов Cu-O и Cu-Si недостаточна и не позволяет предположить конфигурацию локальной атомной структуры Cu в цеолитах, связанных как с атомами кислорода каркаса, так и с атомами хлора. Детальный анализ локальной атомной структуры Cu в цеолитах был выполнен путем объединения EXAFS-анализа с результатами структурного моделирования, выполненного в рамках теории функционала плотности, упомянутых в разделе 1.

В таблице 2 представлены рассмотренные модели вместе с их суммарными электронными энергиями по отношению к первой модели, где нет связи Cu-Al.

**Таблица 2.** Оптимизированные структурные модели

Позиция Al	Кольцо в каркасе	Примечание	$E_{tot}$ , eV
T4	12r	Cu вдали от Al, канал	0.00
T4	12r	Cu вблизи Al, канал	-0.60
T4	8r	Cu вблизи Al, зигзагообразный канал	-1.41
T2	12r	Cu вблизи Al, канал	-0.94
T1	8dr	Cu вблизи Al, двойное кольцо	-1.19
T3	8dr	Cu вблизи Al, двойное кольцо	-1.18
T3	8r	Cu вблизи Al, зигзагообразный канал	-1.44



**Рис. 2.** Иллюстрация структур, полученных с использованием структурной оптимизации DFT. В случае (d) структура повторяется и сдвигается для ясности. Цветом выделены атомы: красный — O, желтый — Al, серый — Si, зеленый — Cu.



Мы использовали DFT-рассчитанные структурные модели в Фурье-анализе данных EXAFS. Для этого мы рассчитываем амплитуды и фазы однократного фотоэлектронного обратного рассеяния на ближайших атомах, окружающих атом меди в рассчитанной структурной модели. После этого, мы проводим фитинг экспериментальных данных используя полученные  $\chi(k)$  функции:

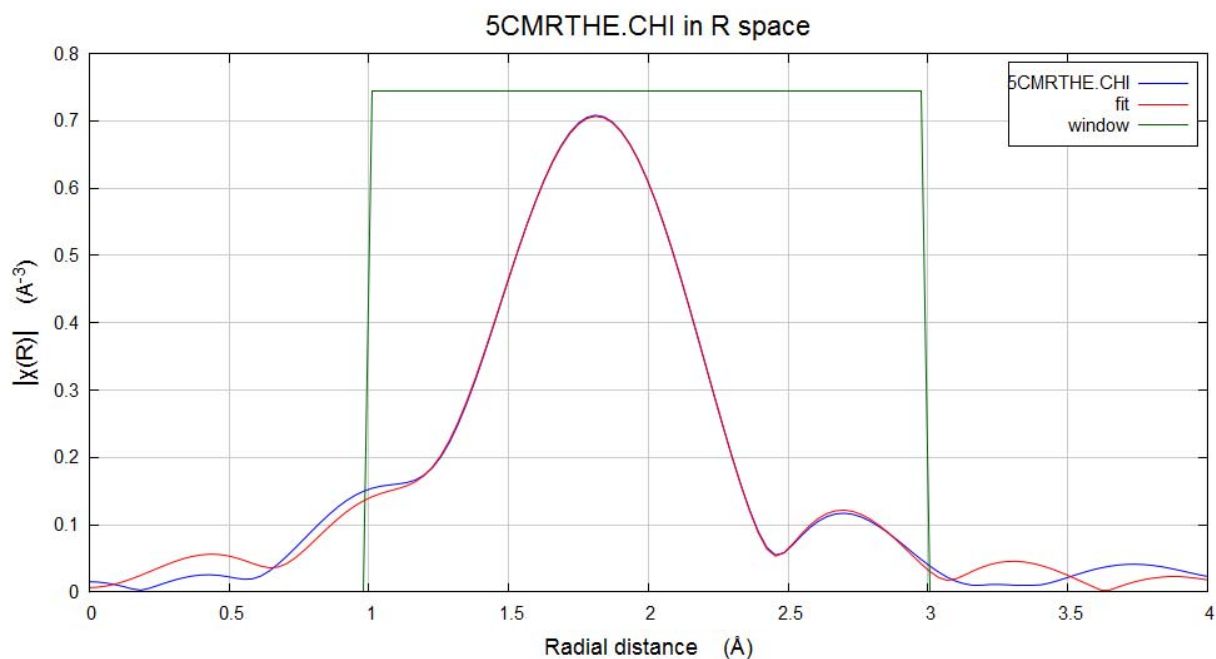
$$\chi_{\text{theory}}(k) = C \cdot \chi_{\text{model}} + (1 - C)\chi_{\text{Cu-Cl}} \quad (2a)$$

$$\chi_{\text{model}}(k) = \sum \chi_{\text{Cu-X}}(k, \{\alpha \cdot R_{\text{Cu-X}}, \sigma_{\text{Cu-X}}^2\}), \quad (2b)$$

где суммирование в (2b) выполняется по всем соседним атомам, обозначенным как X, внутри кластера с радиусом 3 Å. Для всех вкладов в (2b) мы использовали общие значения сдвига энергии  $E_0$ ,  $\alpha$ -фактор, который учитывает расширение/сжатие всей структуры. Значения параметров Дебая-Уоллера были рассчитаны с помощью корреляционной модели Дебая с использованием измененного параметра температуры Дебая  $\Theta_D$  и фиксированного значения температуры T, которое соответствует условиям измерений в in-situ условиях. Таким образом,  $\chi$ -функция одной рассчитанной структурной модели, с помощью DFT, содержит только четыре подгоночных параметра. Введение параметра C в (2a) позволяет оценить долю ионов меди в цеолите.

Из набора построенных моделей только модель T3\_8dr в сочетании с вкладом Cu-Cl позволила подогнать F(R) для образцов RT, 120EVC и 200He. Качество подгонки показано на рисунке 3 на примере Sample\_RT. Полученные значения параметров  $\Delta E_0$ ,  $\alpha$ ,  $\Theta_D$  и C для всей серии материалов представлены в таблице 3. Модель T3\_8dr соответствует положению атома меди вблизи наиболее вероятной позиции алюминия T3, однако полная

энергия этой модели, по данным DFT расчетов, не самая низкая (см. Таблицу 2).



**Рис. 3.** Сравнение  $|F(R)|$  экспериментальной (синяя линия)  $\chi(k)$  и теоретической (красная линия)  $\chi(k)$  для Sample\_RT.

**Таблица 3.**

Sample	RT		120EVC		200HE				
model	T3_8dr	Cu-Cl	T3_8dr	Cu-Cl	T3_8dr	Cu-Cl			
$T_{Debye}$	544.3		540		539.7				
<b>C and (1-C)</b>	0.52	0.48	0.57	0.43	0.66	0.34			
<b>sigma<sup>2</sup></b>	O	0.006	0.004	O	0.007	0.004	O	0.010	0.006
	O	0.007		O	0.007		O	0.010	
	Al	0.005		Al	0.005		Al	0.008	
	O	0.008		O	0.008		O	0.013	
$\Delta E_0$	-6	8	-7	9	-8	10			
<b>alpha</b>	0.9955	-	0.9856	-	0.9837	-			
<b>R</b>	O	1.98	2.34	O	1.96	2.34	O	1.95	2.34
	O	2.02		O	2.00		O	2.00	

---

	Al	2.59		Al	2.57		Al	2.56	
	O	2.64		O	2.62		O	2.61	

Результаты, представленные в таблице 3, показывают, что доля ионов Cu в составе цеолита незначительно увеличивается с температурой нагрева от ~ 52% (при комнатной температуре) до ~ 66% (при 200 °С). Значения параметра Дебая-Валлера в результате температурного разупорядочения увеличиваются.

Для образцов Sample\_300He и Sample\_400He комбинации модели T3\_8dr с Cu-Cl не дали ни хорошего качества подгонки, ни физически приемлемых значений параметров. Более того, ни одна модель из набора расчетных структурных моделей DFT не позволяет подобрать спектры Sample\_300He и Sample\_400He в сочетании с вкладом Cu-Cl. В этом случае мы попытались выполнить объединение пар моделей DFT вместе. Используя этот подход, мы получили высокое качество подгонки для комбинаций моделей T3\_8dr and T4\_8r. Следует отметить, что альфа-параметр для модели T3\_8dr резко меняется с отрицательного значения на положительное. Исчезновение вкладов Cu-Cl указывает на быстрые структурные изменения между 200 и 300С. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в интервале температур от 200 до 300 ° С процесс ионного обмена Cu – H протекает наиболее интенсивно.

### Благодарности

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-32-00586.*

### Литература

1. Olah G.A. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy // Angew. Chemie Int. Ed. 2005. Vol. 44, № 18. pp. 2636–2639.



2. Kerr R.A. Natural Gas From Shale Bursts Onto the Scene // *Science* (80-). 2010. Vol. 328, № 5986. pp. 1624–1626.
  3. Hammond C., Conrad S., Hermans I. Oxidative Methane Upgrading // *ChemSusChem*. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. Vol. 5, № 9. pp. 1668–1686.
  4. Malakoff D. Gas revolution. The gas surge. Introduction. // *Science*. American Association for the Advancement of Science, 2014. Vol. 344, № 6191. pp. 1464–1467.
  5. Horn R., Schlögl R. Methane Activation by Heterogeneous Catalysis // *Catal. Letters*. Springer US, 2015. Vol. 145, № 1. pp. 23–39.
  6. Ahlquist M. et al. Product Protection, the Key to Developing High Performance Methane Selective Oxidation Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2009. Vol. 131, № 47. pp. 17110–17115.
  7. Grundner S. et al. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6, № 1. P. 7546.
  8. Groothaert M.H. et al. Selective Oxidation of Methane by the Bis( $\mu$ -oxo)dicopper Core Stabilized on ZSM-5 and Mordenite Zeolites // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 5. pp. 1394–1395.
  9. Yumura T. et al. Effects of ZSM-5 Zeolite Confinement on Reaction Intermediates during Dioxygen Activation by Enclosed Dicopper Cations // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 2009. Vol. 48, № 2. pp. 508–517.
  10. Itadani A. et al. Potential for C–H Activation in CH<sub>4</sub> Utilizing a CuMFI-Type Zeolite as a Catalyst // *J. Phys. Chem. C*. American Chemical Society, 2009. Vol. 113, № 17. pp. 7213–7222.
  11. Beznis N. V., Weckhuysen B.M., Bitter J.H. Cu-ZSM-5 Zeolites for the Formation of Methanol from Methane and Oxygen: Probing the Active Sites and Spectator Species // *Catal. Letters*. Springer US, 2010. Vol. 138, № 1–2. pp. 14–22.
-

12. Bozbag S.E. et al. Methane to methanol over copper mordenite: yield improvement through multiple cycles and different synthesis techniques // Catal. Sci. Technol. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 13. pp. 5011–5022.
  13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 1996. Vol. 77, № 18. pp. 3865–3868.
  14. Giannozzi P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys. Condens. Matter. 2009. Vol. 21, № 39. P. 395502.
  15. Avriel M. Nonlinear programming: analysis and methods. Dover Publications, 2003. P. 512.
  16. Bugaev L.A. et al. Effect of Aluminum on the Local Structure of Silicon in Zeolites as Studied by Si K Edge X-ray Absorption Near-Edge Fine Structure: Spectra Simulation with a Non-Muffin Tin Atomic Background // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2009. Vol. 113, № 14. pp. 4614–4618.
  17. Срабионян В.В., Авакян Л.А., Прядченко В.В., Дмитриев Ю.Ю., Бугаев Л.А. Анализ EXAFS спектров в условиях сильной корреляции между структурными параметрами // Инженерный вестник Дона, 2014, №4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2627](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2627).
  18. Сухарина Г.Б., Смоленцев Н.Ю., Гуда А.А., Абдулвахидов Б.К., Черных Л.Д., Лянгузов Н.В., Фоменко М.А., Абдулвахидов К.Г., Бугаев Л.А. Исследование влияния механоактивации на структуру сегнетоэлектрических материалов // Инженерный вестник Дона, 2016, №4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3906](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3906).
  19. Dominguez-Soria V.D., Calaminici P., Goursot A. Theoretical study of the structure and properties of Na-MOR and H-MOR zeolite models // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127, № 15. P. 154710.
-

## References

1. Olah G.A. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2005. Vol. 44, № 18. pp. 2636–2639.
  2. Kerr R.A. *Science* (80-). 2010. Vol. 328, № 5986. pp. 1624–1626.
  3. Hammond C., Conrad S., Hermans I. *ChemSusChem*. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. Vol. 5, № 9. pp. 1668–1686.
  4. Malakoff D. *Science*. American Association for the Advancement of Science, 2014. Vol. 344, № 6191. pp. 1464–1467.
  5. Horn R., Schlögl R. *Catal. Letters*. Springer US, 2015. Vol. 145, № 1. pp. 23–39.
  6. Ahlquist M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2009. Vol. 131, № 47. pp. 17110–17115.
  7. Grundner S. et al. *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6, № 1. P. 7546.
  8. Groothaert M.H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 5. pp. 1394–1395.
  9. Yumura T. et al. *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 2009. Vol. 48, № 2. pp. 508–517.
  10. Itadani A. et al. *J. Phys. Chem. C*. American Chemical Society, 2009. Vol. 113, № 17. pp. 7213–7222.
  11. Beznis N. V., Weckhuysen B.M., Bitter J.H. *Catal. Letters*. Springer US, 2010. Vol. 138, № 1–2. pp. 14–22.
  12. Bozbag S.E. et al. *Catal. Sci. Technol.* The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 13. pp. 5011–5022.
  13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1996. Vol. 77, № 18. pp. 3865–3868.
  14. Giannozzi P. et al. *J. Phys. Condens. Matter*. 2009. Vol. 21, № 39. P. 395502.
  15. Avriel M. Dover Publications, 2003. P. 512.
-



16. Bugaev L.A. et al. J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2009. Vol. 113, № 14. pp. 4614–4618.
17. Srabionjan V.V., Avakjan L.A., Prjadchenko V.V., Dmitriev Ju.Ju., Bugaev L.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №4 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2627](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2627).
18. Suharina G.B., Smolencev N.Ju., Guda A.A., Abdulvahidov B.K., Chernyh L.D., Ljanguzov N.V., Fomenko M.A., Abdulvahidov K.G., Bugaev L.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2016. №4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3906](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3906).
19. Dominguez-Soria V.D., Calaminici P., Goursot A. J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127, № 15. P. 154710.