

УДК 543.51 : 547.621

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$, где М – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2013 г. **А.В. Малютин,**
Е.Ю. Либерман,
А.И. Михайличенко,
И.Х. Аветисов, А.Г. Кошкин,
Т.В. Конькова

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Введение

Одной из актуальных задач современности является очистка окружающей среды от загрязнений, связанных в основном с использованием природных углеводородов и продуктов их переработки в сфере промышленности и автотранспорта. Для решения этой задачи предусмотрена каталитическая нейтрализация, суть которой заключается в конверсии основных токсикантов (CO , CH_x , NO_x) в экологически безопасные соединения (CO_2 , H_2O , N_2) [1–3]. Как правило, в состав катализаторов входят благородные металлы Pt, Pd, Rh. Высокая стоимость платиноидов стимулирует поиск новых каталитических систем, обеспечивающих высокие степени конверсии вредных компонентов при меньшем содержании благородного металла. Перспективным носителем, позволяющим повысить дисперсность платиноидов по поверхности, является диоксид церия, обладающий собственной каталитической активностью благодаря протекающему редокс-процессу $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$. Вследствие нестехиометричности диоксида церия образуется большое количество дефектов, в первую

очередь кислородных вакансий, что приводит к увеличению подвижности кислорода в кристаллической решетке и каталитической активности, а также к появлению кислородонакопительной способности (OSC). Существенным недостатком диоксида церия является сравнительно низкая термическая устойчивость. Введение в его кристаллическую решетку атомов циркония приводит к образованию твердых растворов, обладающих повышенной термической устойчивостью [4–12]. Дальнейшее модифицирование твердого раствора $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ допантами — ионами трехвалентных редкоземельных металлов (РЗМ) приводит к значительному увеличению дефектообразования, повышению подвижности кислорода в кристаллической решетке и как следствие к росту каталитической активности при условии сохранения флюоритовой структуры [13–15].

В данной работе синтезированы нанодисперсные многокомпонентные твердые растворы состава $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$, где М — РЗМ, исследованы их структурные и текстурные характеристики, определены каталитические свойства в реакции окисления монооксида углерода.

Экспериментальная часть

Синтез твердых растворов $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$, где М – РЗМ

Исходный раствор готовили путем смешения соответствующих количеств 0,1М растворов нитратов церия (III), хлорида цирконила и нитрата редкозе-

Малютин А.В. – аспирант кафедры ТНВ РХТУ им. Д.И.Менделеева

Либерман Е.Ю. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры того же университета. E-mail: el-liberman@mail.ru

Михайличенко А.И. – д-р хим. наук, проф., зав. той же кафедрой того же университета

Аветисов И.Х. – д-р хим. наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов того же университета

Кошкин А.Г. – ассистент кафедры ТНВ того же университета

Конькова Т.В. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры того же университета

Таблица 1

Свойства синтезированных образцов

Ион	Радиус иона, нм	Параметр a решетки, Å	Размер кристаллитов, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Температура (°С) конверсии	
						50 %	100 %
CeO_2							
Ce^{4+}	0,101	5,423	13,3	70	0,094	270	360
$Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$							
Zr^{4+}	0,086	5,391	11,2	63	0,110	310	398
$M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$							
M^{3+}							
Pr^{3+}	0,113	5,424	8,3	82	0,102	205	290
Nd^{3+}	0,112	5,409	8,2	81	0,103	212	293
Sm^{3+}	0,1098	5,402	8,3	84	0,105	216	294
Eu^{3+}	0,1087	5,390	7,9	85	0,109	223	320
Gd^{3+}	0,1078	5,379	8,0	82	0,106	234	322
Dy^{3+}	0,1052	5,369	8,0	87	0,104	240	350
Ho^{3+}	0,1041	5,358	8,2	87	0,103	261	390
Er^{3+}	0,103	5,345	8,1	84	0,105	295	405
Tm^{3+}	0,102	5,335	8,2	85	0,104	309	415
Lu^{3+}	0,101	5,329	7,9	84	0,105	328	420

мельного металла: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu. Затем при температуре 40 °С и интенсивном перемешивании раствора медленно приливали избыток 5 %-ного раствора аммиака до достижения pH = 10–11. При этом происходило образование осадка гидроксидов металлов, который выдерживали под слоем маточного раствора в течение 1 ч. Полученный осадок промывали декантацией, центрифугировали (3000 об./мин, 15 мин), сушили при 100 °С в течение 20 ч и прокаливали в муфельной печи при 500 °С в течение 2 ч [16]. По аналогичной методике были получены образцы диоксида церия и $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$. Состав синтезированных соединений приведен в табл. 1.

Методы исследования

Элементный состав полученных соединений определяли на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ-2.

Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре Дрон-3 с использованием монохроматического CuK_{α} -излучения ($\lambda = 1,54184$ Å). Для идентификации фаз применяли картотеку JCPDS. Размер кристаллитов рассчитывали по уравнению Селякова—Шеррера [17].

Спектры комбинационного рассеяния света

измеряли с помощью измерительного комплекса («Ocean Optics», США) в состав которого входил спектрофотометр QE6500, возбуждающий лазер с длиной волны 785 нм, мощность которого регулировали путем изменения токовой нагрузки от 300 до 1500 мА. Фокусное расстояние между оптоволоконным зондом и анализируемым объектом составляло 7,5 мм. Съемку проводили в режиме обратного рассеяния.

Морфологию частиц катализаторов исследовали на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB при ускоряющем напряжении 120 кВ («LEO Electron Optics», Oberkochen, Германия). Образцы предварительно подвергали ультразвуковому диспергированию в среде этанола, после чего наносили на медные сетки, покрытые органической пленкой. Определение степени окисления атомов Ce и Pr катализатора $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$ проводили методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов в ближней области (ELNES). ELNES-спектры «белых линий» $M_{4,5}$ церия и празеодима получали выделением сигнала путем интерполяции «фоновой» составляющей экспоненциальной функцией. Соотношение элементов в разном валентном состоянии Ce^{4+}/Ce^{3+} и Pr^{4+}/Pr^{3+} определяли по со-

отношению ширин на полувысоте пиков (FWHM) M_4 и M_5 церия и празеодима [18, 19].

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по изотермам низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора NOVA 1200e («Quantachrome», США). Дегазацию образцов проводили при температуре 200 °С в течение 4 ч. Суммарный объем пор рассчитывали на основании изотерм адсорбции при относительном давлении P/Ps. равном 0,995.

Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления СО определяли проточным методом. В U-образный кварцевый реактор загружали 1 см³ катализатора. Измерения проводили при объемной скорости газовой смеси 1800 ч⁻¹ в интервале температур 100–400 °С. Температуру фиксировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, расположенной в центре каталитического слоя. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): СО — 3,6 ; O₂ — 8,0; N₂ — 88,4. Концентрации СО и O₂ измеряли на газовом хроматографе Chrom-5 («Laboratori pristiroie», Чехия). В качестве сорбента в разделительной колонке хроматографа (1,5 м × 4 мм) использовали молекулярные сита 13X.

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам рентгенофазового анализа синтезированные катализаторы являются монофазными и обладают кристаллической структурой флюорита (пространственная группа Fm3m). По-видимому, в процессе синтеза происходит образование твердых растворов на основе кристаллической решетки основного компонента — диоксида церия. При этом наблюдается уменьшение параметра решетки относительно диоксида церия (см. табл. 1). Это обусловлено тем, что ионы вводимых добавок имеют меньший размер по сравнению с ионом Ce⁴⁺ (0,101 нм по Полингу) [17]. Так, введение иона Zr⁴⁺, ионный радиус которого составляет 0,086 нм по Полингу, приводит к «сжатию» кристаллической решетки. При модифицировании Zr_{0,2}Ce_{0,8}O₂ редкоземельным металлом наблюдается уменьшение параметра кристаллической решетки с увеличением атомного номера допанта, что обусловлено эффектом «лантаноидного сжатия». При этом наблюдается корреляция между изменением параметра *a* решетки образца и ионным радиусом допанта (рис. 1). Аналогичная зависимость параметра решетки церийсодержащего твердого раствора M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O₂ от

размера иона металла M, где M — La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, отмечена также авторами [15].

Анализ уширений дифракционных максимумов (111) показал, что синтезированные образцы являются нанодисперсными системами. Так, размер кристаллитов диоксида церия составляет 13,3 нм, для Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ — 11,2 нм, для образцов M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O₂ — около 8 нм. Наблюдаемый эффект уменьшения размера кристаллитов, вероятно, обусловлен частичной сегрегацией допантов на поверхности формирующихся кристаллитов твердых растворов и как следствие междоменных границ, что приводит к ограничению их роста и является характерным для флюоритовой структуры, способствующей диспергированию частиц [9, 21].

Анализ КР-спектров катализаторов показал наличие ярко выраженного пика в области волнового числа 465 см⁻¹, характерного для F2g полосы кубической флюоритовой структуры (рис. 2). Незначительный пик при 600 см⁻¹ обусловлен наличием кислородных вакансий и указывает на подвижность кислорода в кристаллической решетке [11]. Следует отметить, что интенсивность КР-спектров увеличивается в ряду Pr, Dy, Ho, Lu вследствие уменьшения разупорядоченности анионной подрешетки, которая происходит при допировании редкоземельными металлами, имеющими меньший ионный радиус [9].

Средний размер частиц Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O₂, по данным ПЭМ (рис. 3), составляет около 15 нм. Образец имеет агломерированную структуру. Согласно

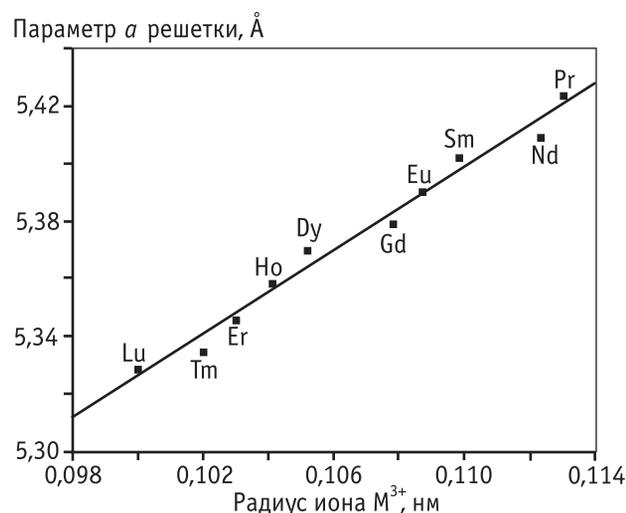


Рис. 1. Зависимость параметра решетки твердых растворов M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O₂ от радиуса модифицирующего иона M, где M – редкоземельный металл

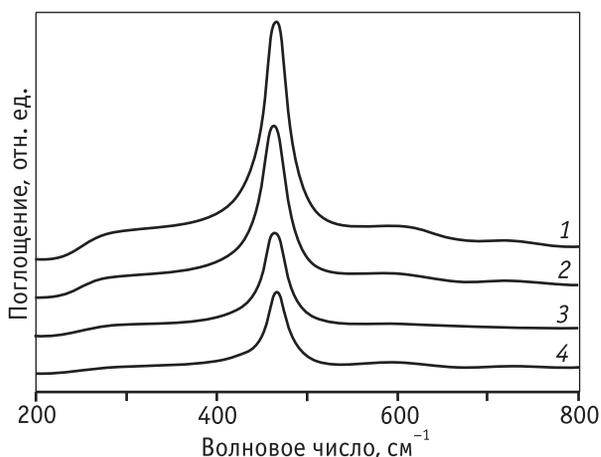


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния образцов $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$, где M: 1 – Lu, 2 – Ho, 3 – Dy, 4 – Pr

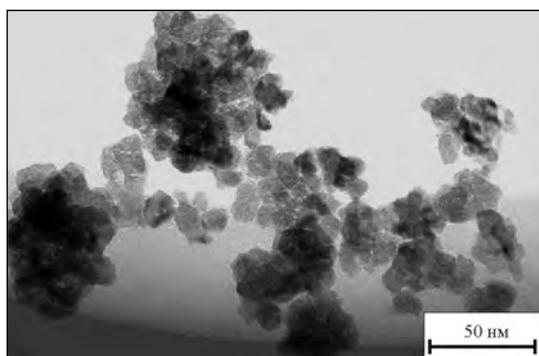


Рис. 3. ПЭМ-снимок катализатора $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$

проведенным исследованиям текстурных характеристик образцов при образовании твердых растворов происходит увеличение удельной поверхности и пористости (см. табл. 1). Так, для чистого диоксида церия общий объем пор составляет $0,09 \text{ см}^3/\text{г}$, а в случае модифицированных катализаторов он возрастает до $0,11 \text{ см}^3/\text{г}$. Наблюдаемое увеличение обусловлено тем, что при допировании ионами РЗМ нарушается целостность структуры диоксида церия и формируются более дефектные структуры [9, 13, 15].

Каталитическая активность синтезированных образцов $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$ в реакции окисления CO снижается с увеличением атомного номера допанта (рис. 4). Наличие такой закономерности обусловлено «лантаноидным сжатием», приводящим к уменьшению радиуса трехзарядных катионов, и как следствие к формированию менее дефектной структуры, что подтверждается спектрами КР. Аналогичную зависимость каталитической активности $M_{0,1}Zr_{0,45}Ce_{0,45}O_2$ от радиуса иона модифицирую-

щей добавки M, где M – La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, в реакции автотермического реформинга метана наблюдали авторы [15].

Следует также отметить, что более высокая каталитическая активность $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$ связана с происходящим превращением $Pr^{3+} \rightarrow Pr^{4+}$ и наличием фаз переменного состава PrO_x . Исследование химического состояния церия и празеодима в составе твердого раствора $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$ показало, что ионы редкоземельных элементов присутствуют в трех- и четырехвалентном состоянии.

На рис. 5 приведены спектры «белых линий» $M_{4,5}$ ELNES для ионов церия и празеодима, соответствующие переходам электронов из состояний $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ на незанятые уровни 4f. В спектре $M_{4,5}$ ELNES в области потерь энергии 880–920 эВ наблюдаются два пика: 890 и 908 эВ, которые соответствуют $M_{5,4}$ линиям диоксида церия [18]. Пики M_4 (938 эВ) и M_5 (957 эВ), характеризующие состояние Pr, лежат примерно на 25 эВ выше области Ce и имеют похожую структуру [19]. Так, на пиках M_5 для церия и M_4 для празеодима наблюдается появление плеча (см. рис. 5), что обусловлено присутствием ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} .

На основании данных, приведенных в табл. 2, для разных оксидных соединений церия и празеодима путем интерполяции оценено соотношение валентных форм соответствующих ионов. Так, содержание $[Ce^{3+}]$ и $[Ce^{4+}]$ составляет 35 и 65 мол.% соответственно, что указывает на наличие большого количества Ce^{3+} . Празеодим присутствует в составе катализатора в основном в трехвалентном

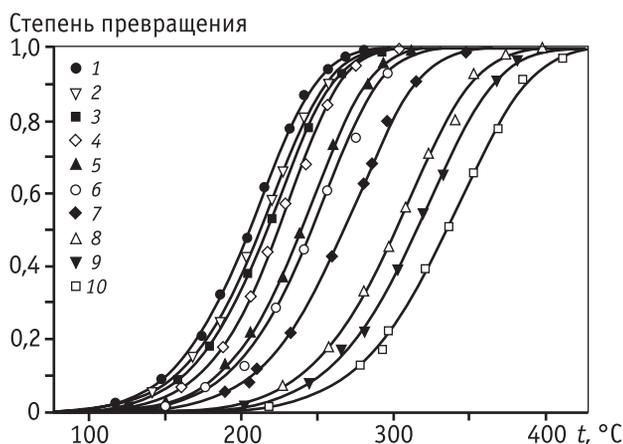


Рис. 4. Зависимость степени превращения CO в реакции окисления от температуры для твердых растворов $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$, где M: 1 – Pr, 2 – Nd, 3 – Sm, 4 – Eu, 5 – Gd, 6 – Dy, 7 – Ho, 8 – Tm, 9 – Er, 10 – Lu

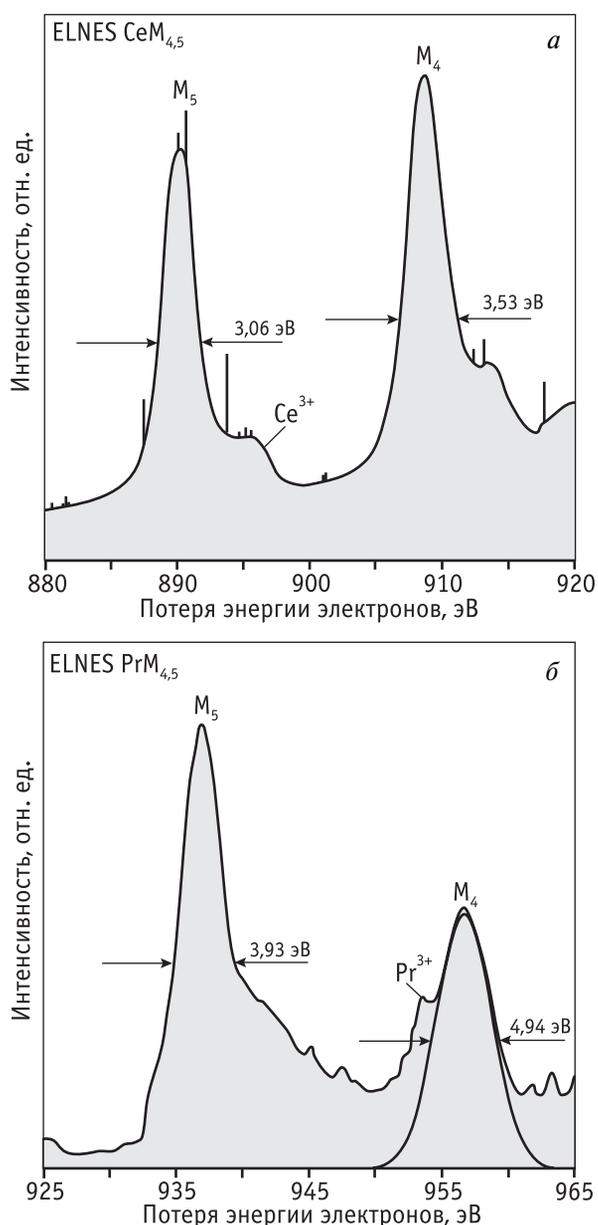


Рис. 5. $M_{4,5}$ ELNES спектры $Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$ для церия (а) и празеодима (б)

Таблица 2

Соотношение ширины полувысоты пиков M_4 и M_5 (FWHM) для кислородсодержащих соединений церия и празеодима

Химическая формула	$\frac{FWHM(M_4)}{FWHM(M_5)}$ [18]	Химическая формула	$\frac{FWHM(M_5)}{FWHM(M_4)}$ [19]
$Ce_2Zr_2O_7$	0,95	$Pr(COOCH_3)_3$	0,823
$Ce_2Zr_2O_{7,5}$	1,10	Pr_6O_{11}	0,789
$Ce_2Zr_2O_7$	1,25	$Pr(IV)/ZrO_2$	0,756

состоянии: содержание $[Pr^{3+}]$ составляет 87 мол.%. Высокое содержание трехвалентных ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} приводит к образованию кислороддефицитной структуры, обладающей повышенной кислородной емкостью (OSC) и высокой каталитической активностью [4–8].

Выводы

Показано, что введение РЗМ в количестве до 10 мол.% в состав твердого раствора $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ позволяет сохранить кубическую флюоритовую структуру. При этом параметр решетки синтезированных твердых растворов уменьшается с увеличением атомного номера РЗМ. Анализ уширений дифракционных максимумов (111) показывает уменьшение размера кристаллитов для образующихся твердых растворов $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$, что обусловлено частичной сегрегацией допантов на поверхности формирующихся кристаллитов и как следствие образованием междоменных границ, ограничивающих рост кристаллитов.

По данным ПЭМ, средний размер частиц составляет 15 нм. Введение РЗЭ приводит к развитию пористой структуры. Так, общий объем пор увеличивается до 0,11 cm^3/g , в то время как для диоксида церия он составляет 0,09 cm^3/g .

Оценка соотношения валентных форм ионов церия и празеодима в составе твердого раствора $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$ показала, что содержание $[Ce^{3+}]$ и $[Ce^{4+}]$ составляет 35 и 65 мол.% соответственно, а $[Pr^{3+}]$ и $[Pr^{4+}]$ — 87 и 13 мол.% соответственно, что указывает на образование кислороддефицитной структуры, обладающей повышенной кислородной емкостью (OSC) и высокой каталитической активностью.

Нанодисперсные твердые растворы проявляют каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода. Наиболее перспективными в качестве модифицирующих добавок являются легкие редкоземельные металлы (празеодим, самарий, неодим). Синтезированные катализаторы представляют интерес для детоксикации газовых автомобильных выбросов.

Литература

- Hideki Abe. Current status and future of the car exhaust catalyst // Science & Technology Trends — Quarterly Review. 2011. № 39. P. 21–30.

2. *Gandhi H.S., Graham G.W., McCabe R.W.* Automotive exhaust catalysis // *Journal of Catalysis*. 2003. Vol. 216. P. 433—442.
3. *Matsumoto S.* Recent advances in automobile exhaust catalysts // *Catal. Today*. 2004. Vol. 90. P. 183—190.
4. *Hori C.E., Permana H., Simon Ng.K.Y., Brenner A.B., More K., Rahmoeller K.M., Belton D.* Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ system // *Appl. Catal.*. B. 1998. Vol. 16. P. 105—117.
5. *Christou, S.Y., Bradshaw H., Butler C., Darab J., Efsthathiou A.M.* Effect of thermal aging on the transient kinetics of oxygen storage and release of commercial of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -based solids // *Topic Catal.* 2009. Vol. 52. P. 2013—2018.
6. *Boaro M., Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A.* The dynamic of oxygen storage in ceria-zirconia model catalysts measured by CO oxidation under stationary and cycling feedstream composition // *J. Catal.* 2000. Vol. 193. P. 338—347.
7. *Yi Liu, Cun Wen, Yun Guo, Guanzhong Lu, Yanqin Wang.* Effects of surface area and oxygen vacancies on ceria in CO oxidation: Differences and relationships // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2010. Vol. 316. P. 59—64.
8. *Иванова А.И.* Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO_2 // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50. № 6. С. 831—849.
9. *Кузнецова Т.Г., Садыков В.А.* Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 6. С. 886—905.
10. *Skorodumova N.V., Simak S.I., Lundqvist B.I., Abrikosov I.A., Johansson B.* Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria // *Physical Review Letters*. 2002. Vol. 89. № 16. id. 166601.
11. *Hu Yucai, Yin Ping, Liang Tao, Jiang Wei, Liu Bing.* Rare Earth Doping Effects on Properties of Ceria-Zirconia Solid Solution // *Journal of Rare Earths*. 2006. Vol. 24. P. 86—89.
12. *Li Mei, Lio Zhaogang, Hu Yanhong, Wang Mitang, Li Hangquan.* Effect of doping elements on catalytic performance of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions // *Journal of Rare Earths*. 2008. Vol. 26. P. 357—361.
13. *Mikulova J., Rossignol S., Gerardy F., Mesnard D., Kapfenstein C., Duprez D.* Properties of cerium—zirconium mixed oxides partially substituted by neodymium: Comparison with Zr—Ce—Pr—O ternary oxides // *J. Solid State Chemistry*. 2006. Vol. 179. P. 2511—2520.
14. *Zhenjin K., Zhenchuan K.* Quaternary Oxide of Cerium, Terbium, Praseodymium and Zirconium for Three-Way Catalysts // *Journal of Rare Earths*. 2006. Vol. 24. P. 314—319.
15. *Lei Cao, Changjun Ni, Zhongshan Yuan, Shudong Wang.* Correlation between catalytic selectivity and oxygen storage capacity in autothermal reforming of methane over $\text{Rh/Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{RE}_{0,1}$ catalysts (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) // *Catalysis Communications*. 2009. Vol. 10. P. 1192—1195.
16. *Либерман Е.Ю., Малютин А.В., Клеусов Б.С., Михайличенко А.И., Конькова Т.В.* Наноструктурированные катализаторы для очистки газовых сред от монооксида углерода // *Экология и промышленность России*. 2012. № 7. С. 25—27.
17. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. С. 88.
18. *Arai S., Muto S., Murai J., Sasaki T., Ukyo Y. and et.* Valence Change of Cations in Ceria-Zirconia Solid Solution Associated with Redox Reactions Studied with Electron Energy-Loss Spectroscopy // *Materials Transactions*. 2004. Vol. 45. № 10. P. 2951—2955.
19. *Rojas T.C., Ocana M.* Uniform nanoparticles of Pr(III)/Ceria solid solutions prepared by homogeneous precipitation // *Scripta Materialia*. 2002. Vol. 46. P. 655—660.
20. <http://www.webelements.com>
21. *Гасимова Г.А., Иванова О.С., Баранчиков А.Е., Щербачков А.Б., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д.* Синтез водных золь нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2011. № 2. С. 113—120.