

УДК 544.478-03 +
+ 502.3 : 621.43.064

РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТАБИЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТРЕХМАРШРУТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ

© 2012 г. **Е.А. Аликин**¹,
С.Ю. Бочкарев¹, **С.П. Денисов**¹,
Н.М. Данченко¹, **В.Н. Рычков**²,
А.С. Волков², **А.С. Карпов**²

¹ 000 «Экоальянс», Новоуральск

² Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

Введение

Проблема снижения вредных веществ (CO , CH_x , NO_x) в отработавших газах двигателей с искровым зажиганием традиционно решается с помощью каталитических методов с использованием трехмаршрутного катализатора (TWC — Three Way Catalyst). Назначение катализатора TWC заключается в одновременном превращении CO , CH_x и NO_x в CO_2 , H_2O и N_2 . В состав TWC входят платиновые металлы (Pt, Pd, Rh), нанесенные на смешанный носитель из оксида алюминия и церийсодержащих оксидов [1].

Трехмаршрутные катализаторы работают в стехиометрических условиях сжигания топлива. При работе двигателя происходят колебания концентрации кислорода в отработавших газах. Применение церийсодержащих материалов связано со способностью катионов церия частично восстанавли-

ваться и окисляться в зависимости от присутствия кислорода в газовой фазе. Это свойство, характеризующееся кислородной емкостью (OSC), позволяет компенсировать колебания концентрации кислорода в отработавших газах, связанные с особенностями работы двигателя, поддерживая содержание кислорода на поверхности катализатора близким к стехиометрии. Благодаря этому одновременные окислительные и восстановительные реакции протекают эффективно.

В условиях высоких температур отработавших газов (выше 1000 °C [2]) активность катализаторов падает в основном из-за процессов спекания: происходит снижение удельной площади поверхности Al_2O_3 и CeO_2 , кислородной емкости CeO_2 , спекание платиновых металлов. Для эффективной работы катализатора значения площади его удельной поверхности и кислородной емкости необходимо поддерживать в диапазонах 40–100 м²/г и 0,1–0,25 ммоль О/г соответственно.

Диоксид церия спекается при температурах 700–800 °C [3, 4]. Наиболее распространенный способ повышения кислородной емкости и термической стабильности CeO_2 — создание твердого раствора с ZrO_2 со структурой флюорита [5]. Установлено, что $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в интервале химических составов $x = 0,5 \div 0,8$ ($\delta = 0 \div 0,25$) обладает наибольшей динамической кислородной емкостью (0,219 ммоль О/г) и высокой термической стабильностью (30–40 м²/г после отжига при $T = 900$ °C в течение 6 ч) [6–8].

Аликин Е.А. — инженер-физикохимик 000 «Экоальянс».
E-mail: malino_83@mail.ru

Бочкарев С.Ю. — инженер-физикохимик той же организации.
E-mail: botcha@yandex.ru

Денисов С.П. — канд. хим. наук, начальник лаборатории катализаторов той же организации. E-mail: spden@inbox.ru

Данченко Н.М. — канд. техн. наук, первый ген. директор той же организации

Рычков В.Н. — д-р хим. наук, проф., директор физико-технологического института ФГАОУ «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».
Тел.: (343) 375-41-51. E-mail: rych@dpt.ustu.ru

Волков А.С. — аспирант того же института. Тел.: (343) 266-04-72.
E-mail: titovlab@yandex.ru

Карпов А.С. — аспирант того же института. Тел. тот же.
E-mail: karpovant@mail.ru

Однако в данной области соотношений Ce/Zr твердый раствор является метастабильным. В частности, температура порядка 1000–1100 °С приводит к трансформации кубической фазы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,5 \div 0,8$) с выделением тетрагональной фазы, обогащенной цирконием [9].

Модифицирование Al_2O_3 определенными элементами замедляет фазовые переходы и повышает его термическую стабильность [10]. К подобным модификаторам относятся церий [11–13] и цирконий [10, 11]. В случае одновременного введения этих компонентов методом пропитки оксида алюминия стабилизирующее влияние оказывается более сильным, чем при модифицировании только церием. Более того, оксид алюминия способствует образованию $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ с большей кислородной емкостью в сравнении с индивидуальным оксидом и позволяет сохранить высокие значения OSC после отжига при температуре 1000–1100 °С [13, 14]. Одновременное модифицирование оксида алюминия цирконием и церием ингибирует нежелательное взаимодействие CeO_2 с Al_2O_3 , приводящее к образованию алюмината церия CeAlO_3 [15].

Методом соосаждения возможно синтезировать композиции оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, которые обладают более высокой термической стабильностью фаз и OSC в сравнении с механической смесью порошков Al_2O_3 и $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ [16, 17]. Вследствие высокой температуры плавления и химической инертности оксид алюминия является текстурным промотором. Равномерность перемешивания Al_2O_3 и $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ зависит от соотношения их концентраций и условий приготовления композиции. В предельном случае смешение компонентов в масштабе отдельных кристаллитов, вероятно, будет вызывать наибольший взаимный промотирующий эффект.

Для получения наиболее термостабильной оксидной системы в работе синтезирован ряд составов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ с различным соотношением Al_2O_3 и $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$, проведены исследования физико-химических свойств и активности катализаторов на их основе.

Экспериментальная часть

Индивидуальный оксид $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ (CZ) и ряд композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ с массовым отношением Al_2O_3 к $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$, равным 1 : 9 (A10-CZ); 1 : 3 (A25-CZ); 1 : 1 (A50-CZ) готовили методом прямого осаждения. Растворы нитратов Ce^{3+} ,

ZrO^{2+} , Al^{3+} смешивали в заданной пропорции; суммарная концентрация компонентов в пересчете на оксиды составляла 100 г/л. Полученный раствор осаждали, добавляя водный раствор аммиака ($C = 25\%$) по каплям при перемешивании. Смесь гидроксидов совместно с маточным раствором выдерживали 120 ч при 100 °С и атмосферном давлении. Затем осадки отфильтровывали и репульпировали в изопропиловом спирте. Полученные пастообразные материалы 12 ч высушивали при 100 °С и прокаливали 2 ч при 500 °С.

Содержание элементов в синтезированных образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Optima 4300 DV.

Физико-химические характеристики определяли для образцов в свежеприготовленном состоянии и после прокаливания при 1000 °С в течение 1 ч на воздухе.

Удельную поверхность и параметры пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на установке ASAP 2400.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku ULTIMA IV (излучение $\text{CuK}\alpha$) с использованием сцинтилляционного счетчика с кристалл-монокроматором на дифрагированном пучке. Рентгеновские спектры снимали с шагом по 2θ , равным $0,05^\circ$, и временем накопления в каждой точке 5 с. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по методу Вильямсона-Холла с использованием формулы Шерера.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на JEM-2010 с разрешением по решетке 0,14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Рентгеновский микроанализ (EDX) элементного состава образцов проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра EDX, снабженного Si(Li) детектором с разрешением по энергиям 130 эВ и локальностью микронных измерений до 10 нм. Для помещения образца в электронный микроскоп использовали перфорированные углеродные подложки толщиной 10–20 нм, закрепленные на медных сетках.

Температурно-программированное восстановление (ТПВ) образцов в водороде проводили в точной установке. Перед съемкой спектров образцы выдерживали 3–5 мин в токе аргона. Снятие ТПВ спектров проводили при нагреве со скоростью 10 град/мин от комнатной температуры до 900 °С в потоке газовой смеси 10 об.% H_2 + 90 об.% Ar с объем-

ной скоростью 40 мл/мин. Съемку спектров проводили дважды для каждого образца с промежуточной выдержкой образца в токе кислорода при температуре 500 °С в течение 30 мин. Для анализа были использованы результаты второго измерения. По результатам теста определялось суммарное количество водорода (ммоль), поглощенного образцом в интервале 40–900 °С при линейном нагреве.

Измерение динамической кислородной емкости церийсодержащих оксидов проводили в составе блочного катализатора. Для прямого сравнения оксидов между собой в блочные образцы закладывалось одинаковое содержание $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ при одинаковой массе слоя катализатора. Для этого в оксиды CZ, A10-CZ и A25-CZ вводили дополнительное количество Al_2O_3 , его содержание во всех оксидных материалах составило 50 мас.%. Далее образцы были состарены при 1050 °С в течение 4 ч в кислородсодержащей атмосфере влажного азота (2 % O_2 + 10 % H_2O + 88 % N_2). Затем их смешивали с катализатором $\text{Pt}(0,8\text{ \%})/\text{Al}_2\text{O}_3$ в соотношении 45 : 55 мас.% и готовили суспензии, которые впоследствии наносили на сотовый кордиеритовый носитель (диаметр – 25,4 мм; длина – 101,6 мм; плотность ячеек – 63 шт./см²). Таким образом, масса слоя в блочных катализаторах составляла 4,6 г, масса $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ – 1 г, масса Pt – 0,02 г.

Измерение OSC проводили на газоаналитическом стенде Horiba CTSJ-2003.12 методом отклика в реакции окисления CO [18]. Через образец катализатора подавали газовую смесь: O_2 – 0 или 1 об.%, CO – 0,65 об.%, CO_2 – 9,35 об.%, N_2 – остальное. Объемный расход составлял 20000 ч⁻¹. Концентрация кислорода от нулевого до максимального значения (1 %) менялась периодически с интервалом 100 с. Газовая смесь разогревалась в реакторе с электрическим нагревателем от 100 до 500 °С со скоростью 5 °С/мин. Кислородную емкость (OSC, ммоль) в каждом цикле определяли в интервале с нулевым содержанием кислорода как количество атомарного кислорода (из стехиометрии в химической реакции $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$), выделившееся с блочного образца и отнесенное к массе CeO_2 .

Для измерения каталитической активности были использованы блочные образцы, приготовленные для измерения OSC. Каталитическую активность оценивали по температуре 50 %-ной конверсии CO, CH_x и NO_x . Состав смеси, подающейся на вход блочного катализатора: O_2 – 1,15 об.%, CO – 1,60 об.%, NO_x – 1000 ppm, C_3H_6 – 250 ppm, C_3H_8 – 250 ppm,

CO_2 – 9,35 об.%, H_2O – 10 об.%, H_2 – 0,4 об.%, N_2 – остальное. Объемная скорость – 30000 ч⁻¹.

Обсуждение результатов

Текстурные характеристики и морфология

Текстурные характеристики синтезированных образцов приведены в табл. 1. По величине удельной поверхности образцы A10-CZ и CZ практически не отличаются друг от друга как в свежеприготовленном, так и в прокаленном состоянии. В образцах с большим содержанием оксида алюминия (A25-CZ, A50-CZ) величина удельной поверхности и объем пор выше. Вероятно, 10 мас.% Al_2O_3 недостаточно для текстурного промотирования, и вклад этой добавки в удельную поверхность становится значимым при больших содержаниях. Средний диаметр пор в ряду образцов, за исключением A25-CZ, практически не меняется. Средний диаметр пор прокаленных образцов с максимальным содержанием Al_2O_3 (A50-CZ) и без Al_2O_3 (CZ) одинаков.

На дифрактограммах свежеприготовленных и прокаленных образцов идентифицируются рефлексы, отвечающие фазе твердого раствора со структурой флюорита, характерной для соединения $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (рис. 1). Параметры кристаллической решетки (ПКР) у всех образцов больше, чем справочное значение для $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ (5,3490 Å по ICDD 00-028-0271 1). Это может быть связано с характерным присутствием катионов Ce^{3+} , обладающих большим ионным радиусом в сравнении с Ce^{4+} (1,14 и 0,97 Å соответственно [19]), и с несоответствием

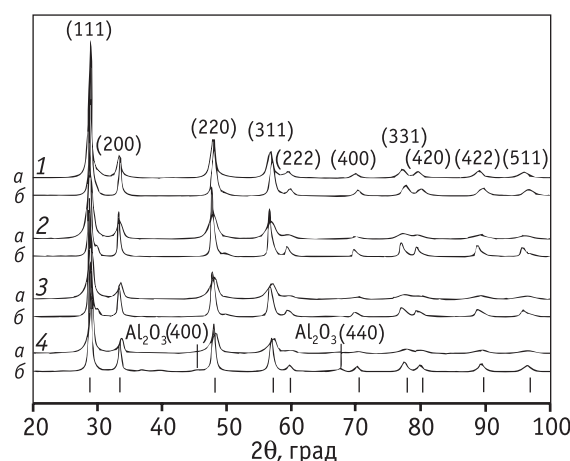


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: свежеприготовленных (а); после прокаливании при 1100 °С (б)

1 – CZ, 2 – A10-CZ, 3 – A25-CZ, 4 – A50-CZ. Штрихами отмечено положение рефлексов для $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ (ICDD 00-028-0271)

Таблица 1

Характеристики образцов CZ, A10-CZ, A25-CZ, A50-CZ

Параметр	Образец			
	CZ	A10-CZ	A25-CZ	A50-CZ
Содержание Al_2O_3 в образцах по данным атомно-абсорбционной спектроскопии, мас. %	–	10	23	46
Удельная поверхность, m^2/g :				
свежеприготовленный	93	94	103	166
прокаленный при 1000 °C	31	30	52	86
Объем пор, cm^3/g :				
свежеприготовленный	0,304	0,288	0,567	0,702
прокаленный при 1000 °C	0,200	0,175	0,422	0,598
Средний диаметр пор, Å:				
свежеприготовленный	112	110	185	130
прокаленный при 1000 °C	213	204	273	213
Параметр кристаллической решетки, Å:				
свежеприготовленный (500 °C)	5,3855	5,3843	5,3811	5,3607
прокаленный при 1000 °C	5,3751	5,3983	5,3905	5,3735
прокаленный при 1100 °C	5,3707	5,3999	5,4088	5,3738
Размер ОКР, нм:				
свежеприготовленный (500 °C)	9	7	8	8
прокаленный при 1000 °C	16	15	12	14
прокаленный при 1100 °C	24	21	17	16

химического состава полученной фазы теоретически предполагаемому составу $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$. Последнее отчасти подтверждается появлением рефлексов тетрагональной фазы ZrO_2 в образцах CZ, A10-CZ, A25-CZ после прокаливании, заметных в виде плеча у наиболее интенсивных рефлексов $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ (111) и (220). В свою очередь, тетрагональная фаза ZrO_2 не обнаруживается в образце A50-CZ даже после прокаливании при 1100 °C (см. рис. 1).

С увеличением количества оксида алюминия интенсивность рефлексов $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ у образцов снижается, однако оксид алюминия обнаруживается только после прокаливании в образце A50-CZ по рефлексам, соответствующим граням (400) и (440).

Размер ОКР $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ у всех образцов возрастает с увеличением температуры термообработки (табл. 1). В образцах, состаренных при 1100 °C, проявляется стабилизирующий эффект от введения Al_2O_3 , что заметно по уменьшению размера ОКР с увеличением содержания Al_2O_3 . Наименьший размер ОКР наблюдается у A50-CZ.

Морфология свежеприготовленного образца CZ характеризуется наличием агрегатов размером 100 нм и более, состоящих из частиц изометричной формы размером 20–30 нм (см. рис. 2). Микрозондовый анализ данных частиц показал, что в среднем соотношение Ce/Zr равно 82/18. В окрестности межблочных границ обнаружена дисперсная фракция оксида с размерами частиц ≈ 2 –5 нм, в составе которой доля циркония выше средней, соотношение Ce/Zr составляет 63/37.

Частицы прокаленного образца CZ имеют ограниченную форму с преобладанием размеров около 20 нм, однако наблюдаются и более крупные кристаллы (до 50 нм), образовавшиеся в результате спекания (см. рис. 2). Частиц повышенной дисперсности в состаренном образце CZ нет. Анализ его элементного состава показал, что частицы с размерами около 20 нм примерно одинаковы по составу и доля циркония в них больше, чем в крупных (~ 50 нм) частицах. Спекание образца CZ привело к более гомогенному распределению Zr по двойному оксиду.

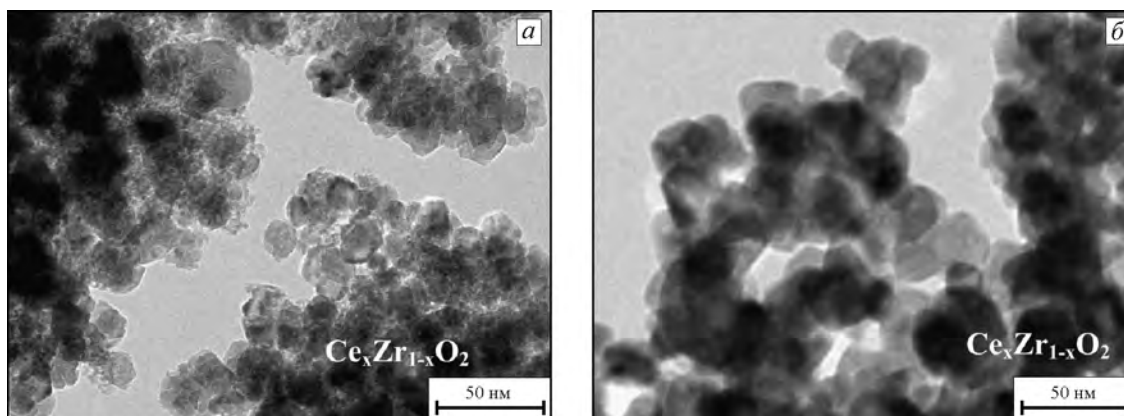


Рис. 2. Изображение ПЭМ образца CZ свежеприготовленного (а), прокаленного при 1000 °С (б)

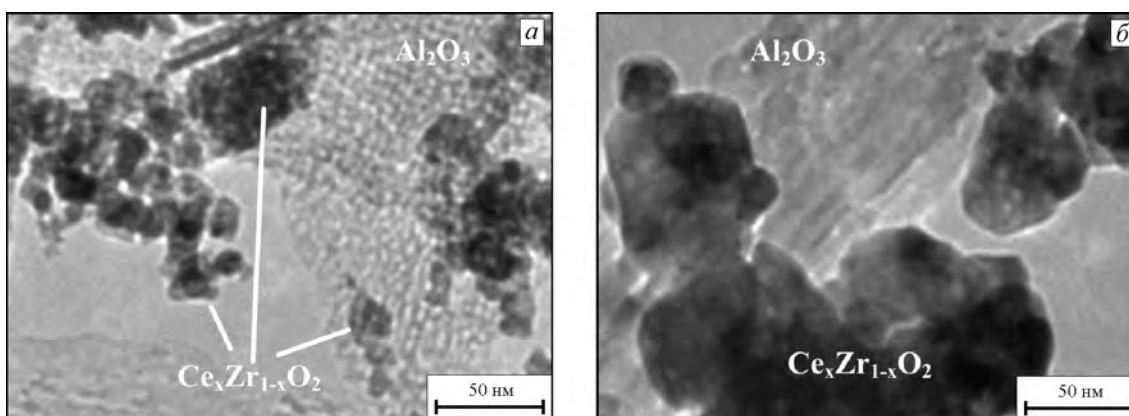


Рис. 3. Изображение ПЭМ образца A10-CZ свежеприготовленного (а), состаренного при 1000 °С (б)

В свежеприготовленном образце A10-CZ (рис. 3) наблюдаются крупные протяженные агрегаты Al_2O_3 губчатого строения (длина до 1 мкм, ширина ~ 300 нм, толщина 5 нм). Кристаллиты Al_2O_3 размером примерно 5 нм имеют одинаковую кристаллографическую ориентировку. Частицы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ находятся на поверхности в виде агрегатов со средним размером 50 нм, структура которых образована упаковкой более мелких кристаллитов с размерами ~5 нм. Распределение частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ по размерам очень широкое: от единичного кристаллита (5 нм) до агрегатов 500 нм. Лишь небольшая доля кристаллитов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ внедрена в объем Al_2O_3 , а основная их часть сформирована в агрегаты, подобные тем, что наблюдались в образце CZ. Состав оксида $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, определенный для ряда частиц, зависит от их размера. Термообработка образца A10-CZ привела к спеканию как $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, так и Al_2O_3 . В результате агрегаты Al_2O_3 состоят из игольчатых кристаллитов со средним размером 50 (длина)×10 (ширина) нм с одинаковой ориенти-

ровкой. Аналогично свежеприготовленному образцу, наблюдается неоднородное распределение $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в матрице Al_2O_3 . Размеры кристаллитов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ возросли до 15–20 нм.

По сравнению с A10-CZ матрица Al_2O_3 в образце A25-CZ представлена агрегатами меньшего размера (см. рис. 4). Обнаруживаются 2 типа кристаллитов оксида алюминия: пластинчатые с характерными размерами ~ 10 нм и игольчатые с размерами 5×(30–70) нм. Пространственное распределение $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ и Al_2O_3 достаточно однородно, причем частицы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ и Al_2O_3 хорошо перемешаны. Распределение частиц оксида $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ по размерам узкое: в диапазоне 30–50 нм, средний размер составляет ~ 40 нм. Эти частицы представлены дефектной структурой, состоящей из кристаллитов размером 8–10 нм. Лишь в редких случаях наблюдаются разупорядоченные агломераты фаз с размерами до 500 нм. В контакте с Al_2O_3 обнаруживаются также отдельные не агрегированные кристаллиты $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ с размерами ~ 10 нм.

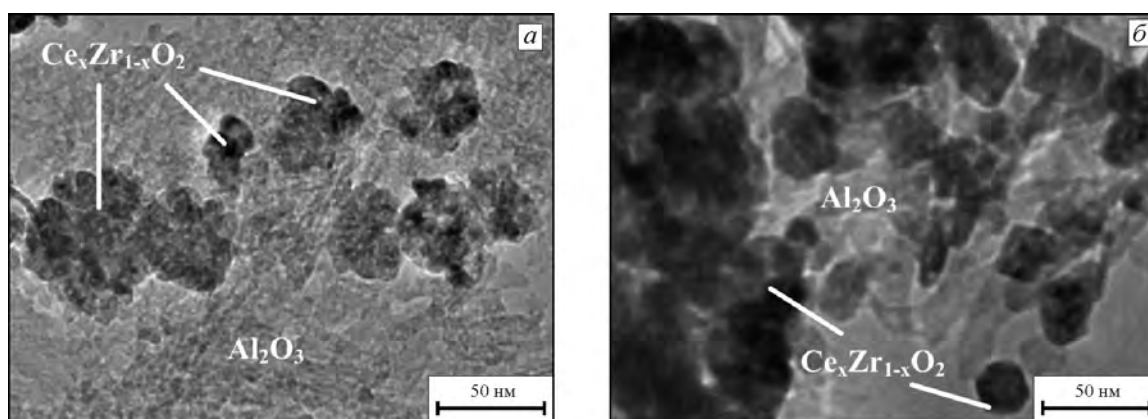


Рис. 4. Изображение ПЭМ образца A25-CZ свежеприготовленного (а), состаренного при 1000 °С (б)

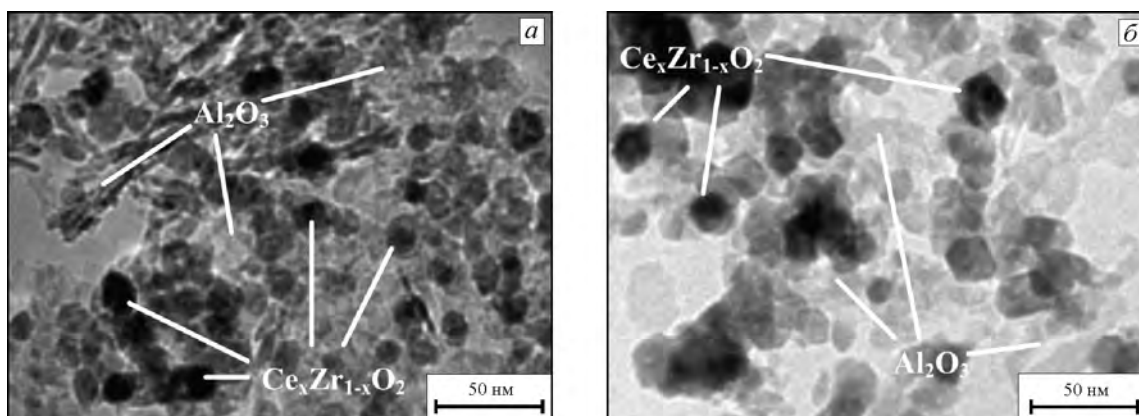


Рис. 5. Изображение ПЭМ образца A50-CZ свежеприготовленного (а), состаренного при 1000 °С (б)

В результате прокаливания A25-CZ произошло спекание оксида алюминия, при этом пластинчатые частицы Al_2O_3 увеличились в размерах до 30–50 нм, а игольчатые до 10–100 нм. Оксид $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ присутствует в виде частиц двух морфологических типов: монокристаллические частицы размером от 30 до 50 нм и агрегаты из этих частиц размером 100–200 нм (рис. 4). Таким образом, в композите, содержащем порядка 25 мас.% Al_2O_3 , наблюдается распределение отдельных кристаллитов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, но для сдерживания их агломерации и коалесценции данного количества Al_2O_3 , видимо, недостаточно.

В свежеприготовленном образце A50-CZ агрегаты частиц Al_2O_3 практически не наблюдаются (рис. 5). Аналогично A25-CZ, здесь присутствуют 2 типа кристаллитов Al_2O_3 : пластинчатые и игольчатые. Однако доля игольчатых частиц заметно меньше. Характер распределения частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ по размерам тот же, что и в образце A25-CZ, но диапазон размеров частиц меньше – от 10 до 15 нм (средний размер ~ 12 нм). В отличие от A25-CZ, структура

частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ здесь практически монокристаллическая, хотя оба образца находятся в свежем состоянии. В некоторых случаях можно заметить образование более крупных частиц (до 40 нм). Химический состав частиц практически однородный, соотношение $\text{Ce}/\text{Zr} \approx 76/24$, тем не менее в мелких частицах доля Zr несколько выше.

После прокаливания A50-CZ размеры кристаллитов Al_2O_3 практически не изменяются. В сравнении с A25-CZ в данном образце не образуются крупные игольчатые частицы, формирующиеся в результате коалесценции. По сравнению с образцом в свежем состоянии, размеры частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ возрастают незначительно, среднее значение составляет 15 нм. Количество сросшихся частиц повышается, но не очень существенно (рис. 5).

В результате исследования всех свежеприготовленных и прокаленных образцов методом ПЭМ был установлен неоднородный характер распределения Zr в фазе $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Наблюдаются частицы как минимум двух типов, отличающиеся по размеру.

Согласно данным микронзондового анализа, содержание циркония в кристаллитах имеет обратную зависимость от их размера (рис. 6). Крупные кристаллиты (15–20 нм и более) характеризуются низким содержанием Zr, а мелкие кристаллиты – высоким содержанием Zr относительно теоретического, равного 0,25. Присутствие частиц с высоким содержанием Zr объясняет появление рефлексов тетрагональной фазы ZrO_2 в образцах CZ, A10-CZ и A25-CZ после прокаливания (см. рис. 1). Напомним, что в свежеприготовленных образцах методом РФА не удастся зафиксировать тетрагональную фазу ZrO_2 , однако в ходе прокаливания происходит коалесценция высокодисперсных частиц, и фаза становится заметной.

В результате неоднородного распределения Zr во всех исследованных образцах завышен параметр кристаллической решетки $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ относительно справочного значения. Его значение определяется главным образом крупными частицами (десятки нм) с низким содержанием Zr.

Неоднородное распределение Zr в фазе $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$, полученной методом прямого осаждения, является типичным результатом, связанным с различным pH осаждения ZrO^{2+} и Ce^{3+} ($pH_{ZrO^{2+}} = 2\div3$, $pH_{Ce^{3+}} = 6\div8$). Кроме того, в процессе последующего нагрева при $T = 100^\circ C$ дегидратация гидрооксидов церия и циркония с образованием соответствующих оксидов может идти с различной скоростью, из-за чего образуется неоднородный продукт. В свою очередь, в образце A50-CZ частицы $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ являются монокристаллическими и практически однородными по химическому составу и размеру. По-видимому, при совместном синтезе композита $Al_2O_3-Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ с массовым содержанием Al_2O_3 порядка 50 мас.% возникает не толь-

ко текстурный, но и структурный промотирующий эффект.

Факт неоднородного распределения Zr в частицах $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$, установленный для образцов CZ, A10-CZ, A25-CZ, отражается на результатах измерения ОКР методом РФА. Из-за близости рефлексов, соответствующих различным фазам $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ с близким химическим составом, происходит их перекрытие и уширение отдельных рефлексов, что искажает результаты вычисления размеров кристаллитов по формуле Шерера. Для оценки размера кристаллитов более приемлемы данные, полученные методом ПЭМ. В случае образца A50-CZ, представленного монодисперсными кристаллитами близкого состава, результаты ПЭМ и РФА дают сходные значения размеров кристаллитов.

Наличие фазы с высоким содержанием Zr в образцах A10-CZ и A25-CZ должно оказывать положительный стабилизирующий эффект на оксид алюминия, поскольку введение циркония в Al_2O_3 ингибирует фазовые переходы и образование $\alpha-Al_2O_3$ с низкой удельной поверхностью [10, 11]. Тем не менее, на основании данных ПЭМ нельзя подтвердить стабилизирующее влияние частиц $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ на Al_2O_3 в этих образцах, поскольку Al_2O_3 присутствует в форме агрегатов, а после прокаливания наблюдается образование крупных игольчатых частиц, что может способствовать дальнейшему формированию $\alpha-Al_2O_3$. Ориентированный рост игольчатых частиц оксида алюминия сдерживается в случае гомогенного смешения кристаллитов $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ на Al_2O_3 , что наблюдается в образце A50-CZ.

Температурно-программируемое восстановление водородом

Последовательность восстановления церийсодержащих образцов изучали методом температурно-программируемого восстановления водородом. Спектр ТПВ образца CZ имеет сложную форму (см. рис. 7). Восстановление образца протекает в две стадии, о чем свидетельствуют 2 пика на кривой: низкотемпературный ($\approx 550^\circ C$) и высокотемпературный ($\approx 800^\circ C$). По данным [20], в аналогичном спектре для CeO_2 первый пик относится к восстановлению катионов Ce^{4+} поверхности, второй – катионов Ce^{4+} объема. Известно, что с увеличением доли Zr температура восстановления образца водородом снижается. Низкотемпературный пик является несимметричным, и левое плечо (при $400-500^\circ C$) может относиться к восстано-



Рис. 6. Зависимость массового содержания атомов Zr в кристаллитах $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ от их размера

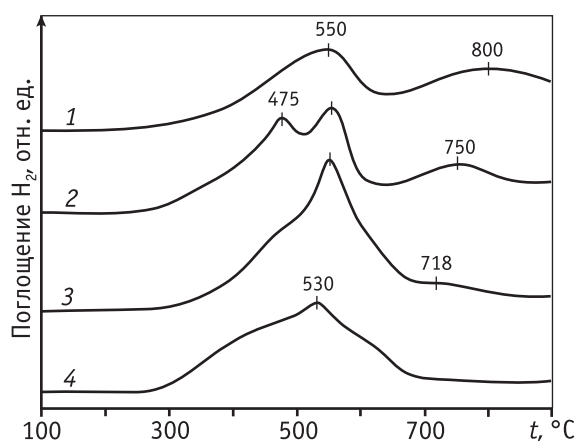


Рис. 7. Спектры ТПВ образцов CZ (1), A10-CZ (2), A25-CZ (3), A50-CZ (4)

нию дисперсной фазы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, обогащенной цирконием.

С увеличением количества Al_2O_3 в образцах пик поглощения H_2 , соответствующий объемному восстановлению, уменьшается и смещается в область более низких температур: A10-CZ – 750 °C, A25-CZ – 720 °C, A50-CZ – 600–610 °C (правое плечо соответствующего пика).

Образец A10-CZ имеет два отдельных низкотемпературных пика при 475 и 554 °C, которые относятся к восстановлению оксидов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ разного химического состава и размера, фиксируемых методами РФА и ПЭМ.

Восстановление образца A25-CZ проходит как минимум в 3 стадии, о чем свидетельствует несимметричный пик с левым и правым плечом. В сравнении с образцом A10-CZ неразрешенный пик ≈ 475 °C имеет меньшую интенсивность, что может объясняться меньшей долей высокодисперсной фракции, обогащенной цирконием. Данное предположение на-

ходит подтверждение в результатах ПЭМ (см. рис. 4) и РФА (см. рис. 1) в визуально меньшей доле высокодисперсных частиц и меньшей интенсивности рентгеновского рефлекса ZrO_2 (111) после прокаливания.

Восстановление образца A50-CZ также происходит в 3 стадии с максимумом при 530 °C. Пики, образующие область восстановления, являются неразрешенными, подобно образцу A25-CZ, но имеют меньшую высоту и смещены в область низких температур примерно на 20–40 °C. Понижение температуры восстановления этого образца относительно других объясняется меньшей долей крупных частиц с низким содержанием Zr, а также более гомогенным распределением Zr в кристаллической решетке CeO_2 , что следует из данных ПЭМ (см. рис. 5) и РФА (см. табл. 1).

С повышением доли Al_2O_3 количество водорода, расходуемое на восстановление образцов, практически не меняется (табл. 2), но возрастает поглощение водорода в низкотемпературной области. Граница между низкотемпературной и высокотемпературной областями определена из спектра образца CZ как минимум между первым и вторым пиками (~ 650 °C). Учитывая, что катионы Al и Zr не восстанавливаются, в образцах было рассчитано количество поглощенного водорода по отношению к массе CeO_2 . Можно видеть, что восстановительная способность церия существенно возрастает с увеличением содержания Al_2O_3 , а в диапазоне до 650 °C в образце A50-CZ она почти в 3 раза выше, чем в образце CZ. Это вполне коррелирует с наблюдаемым уменьшением размера агрегатов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ по мере увеличения доли Al_2O_3 , что повышает количество поверхностных атомов церия.

Определение кислородной емкости

Результаты динамической кислородной емкости (OSC), полученные при исследовании блочных образцов в проточной установке, представлены на рис. 8. С ростом температуры характер зависимости OSC для всех образцов в исследуемом диапазоне (200–500 °C) выражен в виде кривых насыщения, стремящихся к предельным значениям. Кривые на графиках для образцов CZ, A25-CZ начинаются примерно при одинаковой температуре – около 240 °C, и практически совпадают до температуры 400 °C, однако далее OSC образца CZ становится выше, чем у образца A25-CZ (см. рис. 8). Близость значений OSC этих материалов согласуется с иден-

Таблица 2

Результаты термопрограммируемого восстановления водородом

Параметр	Образец			
	CZ	A10-CZ	A25-CZ	A50-CZ
Поглощение H_2 до 900 °C:				
ммоль H_2 /г образца	1,08	1,09	1,12	0,90
ммоль H_2 /г CeO_2	1,35	1,51	1,82	2,08
Поглощение H_2 до 650 °C:				
ммоль H_2 /г образца	0,59	0,72	0,87	0,90
ммоль H_2 /г CeO_2	0,74	1,00	1,41	2,08

тичностью морфологии и химического состава частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ прокаленных образцов (данные ПЭМ).

Кислородная емкость A10-CZ немного меньше, чем у CZ, A25-CZ во всем температурном диапазоне (рис. 8). По результатам РФА, ПЭМ, ТПВ можно заключить, что в данном образце проявляется максимально неоднородное распределение частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ по химическому составу и размерам. Как известно, системы с негетогенным распределением Zr, представляющие собой набор $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ фаз различного состава, обладают меньшей кислородной емкостью, в отличие от кубического твердого раствора с однородным распределением Ce и Zr [21, 22].

Кислородная емкость у образца A50-CZ обнаруживается при меньшей температуре в сравнении с остальными образцами и имеет более высокие значения во всем исследованном диапазоне. При температуре более 300 °C OSC данного образца достигает предельных значений и далее вплоть до 500 °C они практически не изменяются. Отсутствие крупных агрегатов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ и сохранение дисперсных кристаллитов в A50-CZ после прокаливания предполагает материал с большей поверхностной долей церия. Это, во-первых, отражается в спектре ТПВ в виде исчезновения высокотемпературного пика при 800 °C (см. рис. 7), относящегося к восстановлению объемных ионов церия, а во-вторых, способствует проявлению низкотемпературной динамической кислородной емкости (рис. 8). Согласно ПЭМ, в данном образце после прокаливания частицы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ сохранили однородный химический состав, близкий к теоретическому ($\text{Ce} : \text{Zr} = 75 : 25$). В связи с этим динамическая кислородная емкость A50-CZ является максимальной в исследуемом ряду.

Измерение каталитической активности

Результаты измерения каталитической активности блочных образцов, содержащих исследуемые оксиды, представлены в табл. 3. Температура 50 %-ной конверсии CO, CH_x и NO_x на катализаторах

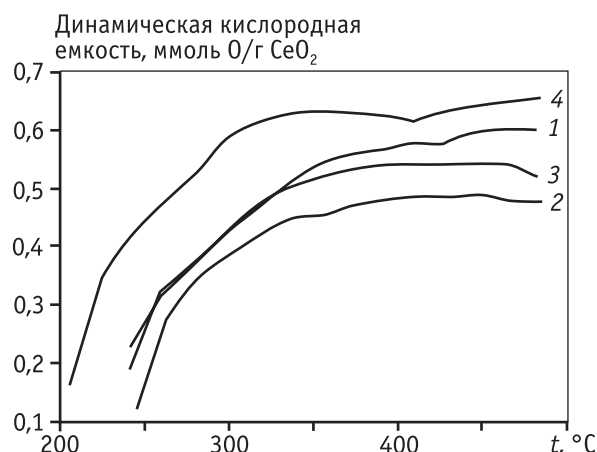


Рис. 8. Зависимости динамической кислородной емкости от температуры для катализаторов $\text{Pt}(0,8 \%) / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (оксиды $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ состарены при 1050 °C)

1 – $\text{Pt}(0,8 \%) / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CZ}$, 2 – $\text{Pt}(0,8 \%) / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A10-CZ}$,
3 – $\text{Pt}(0,8 \%) / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A25-CZ}$, 4 – $\text{Pt}(0,8 \%) / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A50-CZ}$

$\text{Pt}(0,8 \%) / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ снижается с увеличением количества Al_2O_3 в составе композитных материалов. Таким образом, повышение каталитической активности коррелирует с увеличением дисперсности церийсодержащих частиц. В образце, содержащем композит A50-CZ и имеющем наибольшую OSC, отмечаются наименьшие значения температуры 50 %-ной конверсии.

Заключение

В рамках разработки термостабильной композиционной системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ для трехмаршрутных катализаторов были приготовлены образцы с массовым содержанием Al_2O_3 0, 10, 25, 50 % и образцы катализаторов на их основе. Образцы исследованы комплексом физико-химических методов, измерены характеристики активности катализаторов. Установлено, что кубический твердый раствор $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ образуется во всех синтезированных материалах, однако при массовом содержа-

Таблица 3

Температура 50 %-ной конверсии (T_{50} , °C)

Параметр	$\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CZ}$	$\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A10-CZ}$	$\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A25-CZ}$	$\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A50-CZ}$
CO	267	244	227	200
CH_x	287	278	272	249
NO_x	281	271	262	247

нии оксида алюминия 0, 10, 25 % не обеспечивается гомогенное распределение Zr. Содержание циркония в кристаллитах $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ имеет обратную зависимость от их размера. С увеличением доли оксида алюминия в $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ исчезают крупные агрегаты $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ и повышается количество мелких частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. В композите с массовым содержанием 50 % Al_2O_3 образуются практически монокристаллические частицы $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ близкого химического состава размером 12–17 нм, которые практически не изменяются после прокаливания при 1000 °С. Равномерное перемешивание частиц Al_2O_3 и $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ в нанометровом масштабе повышает устойчивость к спеканию. Оксид алюминия выступает в качестве структурного промотора и диффузионного барьера для частиц $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$. Кроме того, монокристаллические частицы $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ блокируют ориентированный рост частиц Al_2O_3 при прокаливании.

За счет повышения дисперсности $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в ряду композитов растет число поверхностных атомов церия. Это выражается в увеличении низкотемпературной восстанавливаемости образцов. Более высокие значения OSC после прокаливания композита с массовым содержанием 50 % Al_2O_3 свидетельствуют о большей доле атомов церия, способных участвовать в окислительно-восстановительном процессе.

Промотирующий эффект от введения оксида алюминия при совместном осаждении $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ максимально проявляется при массовом содержании 50 % Al_2O_3 в ряду исследованных образцов. Следствием промотирующего эффекта является повышенная термическая устойчивость, высокая кислородная вместимость и активность катализаторов с использованием данного композита. Это делает перспективным его применение в катализаторах, работающих при высоких температурах, в частности, в трехмаршрутных катализаторах очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания.

Литература

1. *Gandhi H.S., Graham G.W., McCabe R.W.* // Journal of Catalysis. 2003. Vol. 216. P.433.
2. *Favre C., Zidat S.* SAE Technical Paper Series 2004-01-0138.
3. *Perrichon V., Laachir A., Abouarnadasse S., Touret O., Blanchard G.* // Applied Catalysis A: General. 1995. Vol. 129. P.69.
4. *Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.E., Shcherbakov A.B.* // Inorganic Materials. 2010. Vol. 46, No. 1. P. 43.
5. *Trovarelli A.* // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1996. Vol. 38. P. 439.
6. *Madier Y., Descorme C., Le Govic A. M., Duprez D.* // Journal of Physical Chemistry B. 1999. Vol. 103. P.10999.
7. *Fornasiero P., Di Monte R., Ranga Rao G., Kaspar J., Meriani S., Trovarelli A., Graziani M.* // Journal of Catalysis. 1995. Vol. 151. P. 168.
8. *Cuif J.P., Blanchard G., Touret O., Seigneurin, A., Marazzi M., Quemere E.* SAE Technical Paper Series 1997. 970463.
9. *Bozo C., Gaillard F., Guilhaume N.* // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 220. P. 69.
10. *Burtin P., Brunelle J.P., Pijolat M., Soustelle M.* // Applied Catalysis. 1987. Vol. 34. P. 225.
11. *Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A., Arendarskii D.A., Shikina N.V.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 1998. Vol. 116. P. 507.
12. *Chuech J.S., Cant N.W.* // Applied Catalysis A: General. 1993. Vol. 101. P. 105.
13. *Monte R.D., Fornasiero P., Kaspar J., Graziani M.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 2001. Vol. 140. P. 229.
14. *Wei Z., Li H., Zhang X., Yan S., Zhen L., Chen Y., Gong M.* // Journal of Alloys and Compounds. 2008. Vol. 455. P. 322.
15. *Yao M.H., Baird R. J., Kunz F.W., Hoost T.E.* // Journal of Catalysis. 1997. Vol. 166. P. 67.
16. *Morikawa A., Suzuki T., Kanazawa T., Kikuta K., Suda A., Shinjo H.* // Applied Catalysis B: Environ. 2008. Vol. 78. P. 210.
17. *Chuang C., Hsiang H., Hwang J. S., Wang T. S.* // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 470. P. 387.
18. *Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко Н.М., Рычков В.Н., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И.* // Катализ в промышленности. 2007. № 6. С. 39–45.
19. *Speight J.G.* Lange's Handbook of Chemistry. 16th Edition: New York: McGraw-Hill, 1999.
20. *Yao H.C., Yu Y.* // Journal of Catalysis. 1984. Vol. 86. P. 254.
21. *Nagai Y., Nonaka T., Suda A., Sugiura M.* // R&D Review of Toyota CRDL. 2002. V. 37. N. 4. P. 20.
22. *Hori C.E., Permana H., Ng K.Y.S., Brenner A., More K., Rahmoeller K.M., Belton D.N.* // Applied Catalysis B: Environ. 1998. V.16. P. 105.