

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ M_2O_3 – Bi_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2 , ГДЕ М — Nd, Sm, Gd, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© Е. Ю. Либерман¹, Е. С. Подбельникова¹, Е. А. Симакина¹,
Т. В. Конькова¹, Б. С. Клеусов²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

² АО «НИИ конструкционных материалов на основе графита «НИИ Графит», Москва
E-mail: el-liberman@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 октября 2018 г.

После доработки 13 февраля 2019 г.

Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Методом соосаждения с последующей термообработкой синтезированы высокодисперсные твердые растворы M_2O_3 – Bi_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2 , где М — Nd, Sm, Gd. Проведены исследования элементного и фазового составов, текстурных характеристик, дисперсности и морфологии. Синтезированные образцы проявляют высокую активность в реакции окисления СО. Показано влияние природы допирующих ионов (Bi^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+}) на каталитическую активность материалов. Наибольшая каталитическая активность обнаружена для образца $Gd_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$.

Ключевые слова: диоксид церия; твердый раствор; окисление СО

DOI: 10.1134/S0044461819050116

Развитие энергетики, промышленности и транспорта сопряжено с использованием углеводородных источников энергии, что приводит к увеличению объема токсичных веществ, к которым относятся продукты неполного сгорания — СО, углеводороды, оксиды азота, сажа и т. д. [1–3]. Для решения этой проблемы применяют метод каталитической нейтрализации, основанный на конверсии токсичных компонентов в безопасные соединения. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в области экологического катализа, по-прежнему остается открытым вопрос о снижении количества благородных металлов (Pt, Pd, Rh) в эксплуатируемых катализаторах и дальнейшем переходе на активные композиции на основе оксидов d- и f-элементов. Особый интерес представляют катализаторы и носители на основе церийсодержащих твердых растворов. Основной компонент (диоксид церия) проявляет собственную каталитическую активность, обладает кислородонакопительной способностью благодаря наличию перехода Ce^{3+} в Ce^{4+} , а также механической прочностью и устойчивостью к воздействию высоких температур.

Введение допантов в кристаллическую решетку диоксида церия приводит к образованию твердого раствора на основе кристаллической решетки диоксида церия, что сопровождается повышением кислородонакопительной емкости за счет формирования дефектной структуры и термостойкости материала, позволяющей сохранять активность при высоких температурах. Допирование диоксида церия ионами редкоземельных элементов (Gd, Sm, Nd) приводит к генерированию анионных вакансий, образованию как поверхностных, так и объемных дефектов, что способствует увеличению мобильности кислорода в кристаллической решетке и как следствие повышению каталитической активности [4, 5]. В качестве допантов перспективно использование ионов Bi^{3+} , которые также применяются при создании катодных и анодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) как добавка, увеличивающая электронную проводимость [6].

Цель работы — синтез и исследование каталитических свойств M_2O_3 – Bi_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2 , где М — Nd, Sm, Gd, в реакции окисления монооксида углерода.

Экспериментальная часть

Синтез твердого раствора $M_2O_3-Bi_2O_3-ZrO_2-CeO_2$, где M — Nd, Sm, Gd, проводили методом соосаждения. Исходные растворы нитратов редкоземельных элементов и висмута, хлорида циркония (концентрация $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) квалификации х.ч. смешивали в заданном стехиометрическом соотношении. Осаждение проводили путем добавления концентрированного раствора гидроксида аммония марки х.ч. до pH 10–11. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водно-спиртовым раствором ($H_2O/C_2H_5OH = 9 \text{ об.}$), сушили при 100°C в течение 20 ч и прокаливали при температуре 600°C в течение 2 ч (скорость подъема температуры составляла $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$).

Исследование элементного состава образцов проводили рентгенофлуоресцентным методом с помощью прибора X-MAXINCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания) в Центре коллективного пользования им. Д. И. Менделеева.

Фазовый состав катализаторов изучали методом рентгеновской дифракции на установке Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) с монохроматическим CuK_α -излучением ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с шагом 0.01° и временем накопления 0.3 с/шаг. Расчет кристаллографических характеристик проводился методом полнопрофильного анализа с применением программного обеспечения дифрактометра Topas R. Расчет размеров кристаллитов проводили по уравнению Селякова–Шеррера.

Удельную поверхность и общую пористость катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке NOVA 1200e (Quantachrome, США). Дегазацию образцов выполняли при температуре 200°C в течение 4 ч.

Электронно-микроскопические исследования образцов проводили на электронном микроскопе Carl Zeiss LEO (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ (разрешение 0.3 нм). Для устранения агломерации частиц проводили предварительное ультразвуковое диспергирование материалов в изопропиловом спирте.

Для определения каталитической активности полученных образцов в реакции окисления CO использовали реактор проточного типа. В U-образный кварцевый реактор загружали 0.3 г катализатора. Эксперименты проводили при объемной скорости газовой смеси $1 \text{ мл} \cdot \text{с}^{-1}$ в интервале температур 20– 400°C . Температуру в реакционной зоне реактора определяли с помощью хромель-копелевой термопары, расположенной в центре каталитического слоя. Модельная смесь (производство ОАО «Линде Газ

Рус») на основе газов квалификации ос.ч. имела следующий состав (об%): CO — 1.2, O_2 — 10.0, N_2 — баланс. Для измерения концентрации газов на выходе применялся газовый хроматограф Chrom-5 (набивная колонка, длина 5 м, внутренний диаметр 4 мм, фаза — молекулярные сита 13X, газ-носитель — гелий, детектор — катарометр). Регенерация колонки при температуре 160°C проводилась в течение 90 мин. Обработку хроматографических пиков выполняли с помощью программы Экохром.

Конверсию оксида углерода(II) X рассчитывали, используя следующее соотношение:

$$X = \frac{[CO]_{\text{исх}} - [CO]_{\text{тек}}}{[CO]_{\text{исх}}} \cdot 100\%,$$

где $[CO]_{\text{исх}}$ — начальная концентрация CO в исходной газовой смеси (об%), $[CO]_{\text{тек}}$ — текущая концентрация CO (об%).

Обсуждение результатов

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание компонентов в синтезированных образцах соответствует номинальному составу (рис. 1). Набор рефлексов 2θ , присутствующих на дифрактограммах: 28.5, 33.1, 47.5, 56.3, 59.1, 69.4, 76.7 и 79.1° , — соответствует граням (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) и (420) кристаллической решетки диоксида церия (JSPDS # 81-0792). При этом не наблюдается дифракционных максимумов, относящихся к соединениям Zr, Gd, Bi, Nd, Sm. Наблюдаемый монофазный состав полученных соединений обусловлен формированием твердых растворов замещения на основе кубической решетки диоксида церия.

Так, введение в состав кристаллической решетки диоксида церия ионов Zr^{4+} протекает с образованием твердого раствора $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$, что обусловлено

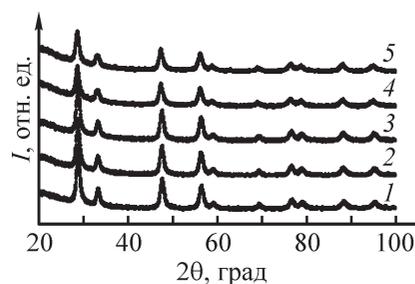


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных материалов.

1 — $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$, 2 — $Gd_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$, 3 — $Nd_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$, 4 — $Sm_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$, 5 — $Gd_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$.

Таблица 1
Кристаллографические параметры и дисперсность синтезированных материалов

Образец	Параметр решетки a , Å	Размер кристаллитов l , нм	Размер частиц по данным ПЭМ L , нм
$Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$	5.3915 ± 0.0001	19	10–14
$Gd_{0.10}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$	5.4173 ± 0.0003	19	8–10
$Gd_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$	5.4163 ± 0.0002	18	8–10
$Sm_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$	5.4201 ± 0.0001	15	8–10
$Nd_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$	5.4293 ± 0.0002	17	8–12

близостью ионных радиусов Ce^{4+} и Zr^{4+} (88 и 86 пм по Бокию соответственно). При дальнейшем допировании раствора $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ трехвалентными ионами редкоземельных металлов (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+}) и Bi^{3+} происходит небольшое увеличение параметра кристаллической решетки синтезированных образцов. Введение ионов допантов большего размера (Gd^{3+} — 94 пм, Sm^{3+} — 97 пм, Nd^{3+} — 99 пм, Bi^{3+} — 102 пм) приводит к перестройке кристаллической структуры, образованию ионов Ce^{3+} (102 пм), генерированию анионных вакансий, что сопровождается увеличением межплоскостного расстояния и как следствие параметра решетки (табл. 1) [7]. Расчет размеров кристаллитов, проведенный по формуле Селякова–Шеррера, показал, что размер кристаллитов синтезированных материалов составляет 15–19 нм.

Исследования, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии, подтверждают вышесказанное. Для синтезированных материалов характерна агломерированная структура мозаично-

го типа (рис. 2). Частицы имеют форму, близкую к прямоугольной. Средний размер частиц $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ составляет 15–20 нм, многокомпонентных твердых растворов — 8–10 нм.

Синтезированные материалы относятся к мезопористым структурам, о чем свидетельствует наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции–десорбции азота (рис. 3). При допировании твердого раствора ионами редкоземельных металлов происходит формирование более дефектной структуры, о чем свидетельствует увеличение удельной поверхности и развитие пористости (табл. 2). Так, удельная поверхность для твердого раствора CeO_2 – ZrO_2 составляет $63 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, общая пористость — $0.101 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. При введении ионов Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и Bi^{3+} удельная поверхность возрастает до 82 – $85 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а пористость остается практически неизменной — 0.106 – $0.108 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Синтезированные материалы проявляют высокую активность в реакции окисления монооксида углерода.

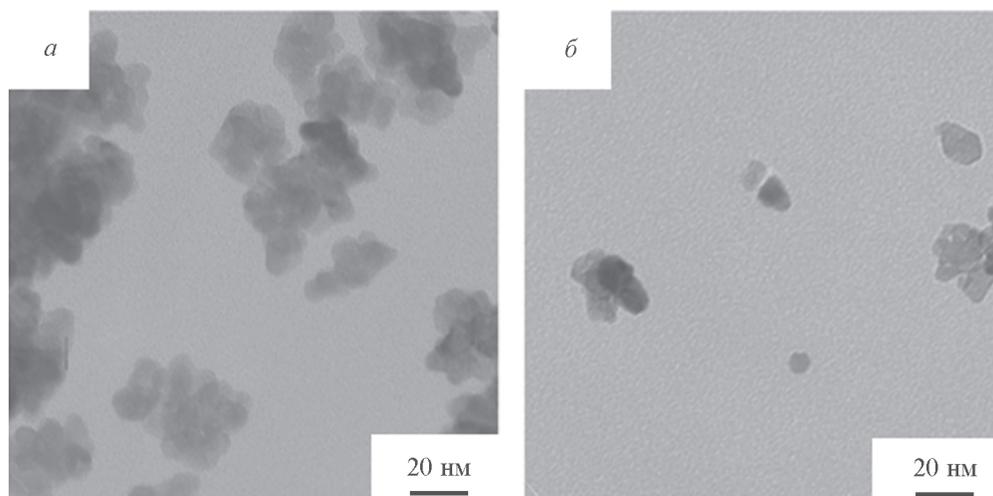


Рис. 2. ПЭМ-снимок образцов $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ (а), $Gd_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$ (б).

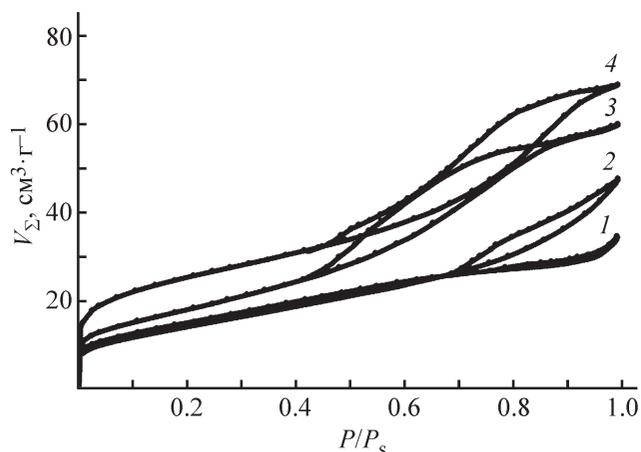


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции синтезированных материалов.

1 — $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$, 2 — $Gd_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$, 3 — $Nd_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$, 4 — $Gd_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о положительном влиянии допирования на каталитическую активность образцов (рис. 4). Так, температура 50%-ного окисления твердого раствора $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ составляет 328°C , а для $Gd_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$ — 272°C (рис. 3, кривые 1, 2). Наблюдаемое повышение каталитической активности, по-видимому, обусловлено следующими факторами. При допировании $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ ионом Gd^{3+} , имеющим более низкий заряд, происходит образование анионных вакансий и Ce^{3+} , что способствует повышению каталитической активности. Также свой вклад вносит и усиление искажений кристаллической решетки, возникающих при допировании ионами Gd^{3+} , имеющими значительно больший ионный радиус по сравнению с ионами Ce^{4+} и Zr^{4+} . Аналогичный эффект был отмечен авторами [8–10] при исследо-

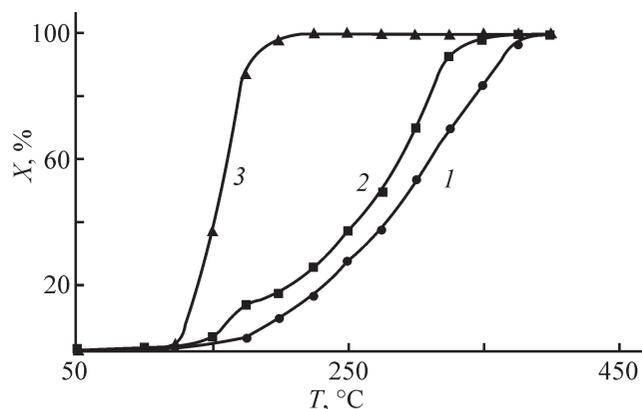


Рис. 4. Зависимость конверсии CO от температуры реакции на образцах $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ (1), $Gd_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$ (2), $Gd_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$ (3).

ванию влияния природы допанта на каталитические свойства $M_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$, где M — редкоземельный элемент ряда Pr–Lu.

Также к увеличению каталитической активности приводит применение в качестве допирующей добавки смеси ионов Gd^{3+} и Bi^{3+} при мольном соотношении 1:1. В данном случае температура 50%-ного окисления образца $Gd_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$ значительно ниже и составляет 160°C по сравнению с аналогичным параметром для $Gd_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$ (рис. 4, кривая 3). По-видимому, рост каталитической активности обусловлен увеличением разупорядоченности кристаллической решетки вследствие значительного различия ионных радиусов Gd^{3+} (94 пм) и Bi^{3+} (102 пм), также за счет протекающего редокс-превращения: $Bi^{3+} \rightleftharpoons Bi^{5+}$, что в свою очередь положительно сказывается на каталитической активности [10].

Исследование влияния природы редкоземельного допанта на каталитические свойства синтезирован-

Таблица 2

Текстурные характеристики и каталитическая активность синтезированных образцов

Образец	Удельная поверхность $S_{уд}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Общая пористость V_{Σ} , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Температура 50%-ной конверсии T_{50} , $^\circ\text{C}$	Температура 90%-ной конверсии T_{90} , $^\circ\text{C}$
$Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$	63	0.101	295	362
$Gd_{0.10}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$	78	0.106	272	326
$Gd_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$	85	0.107	152	182
$Sm_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$	83	0.108	256	343
$Nd_{0.05}Bi_{0.05}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_2$	82	0.108	327	385

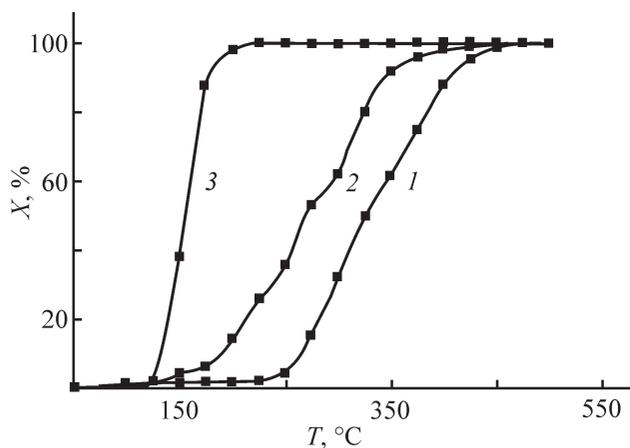


Рис. 5. Зависимость конверсии CO от температуры реакции на образцах $\text{Nd}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$ (1), $\text{Sm}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$ (2), $\text{Gd}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$ (3).

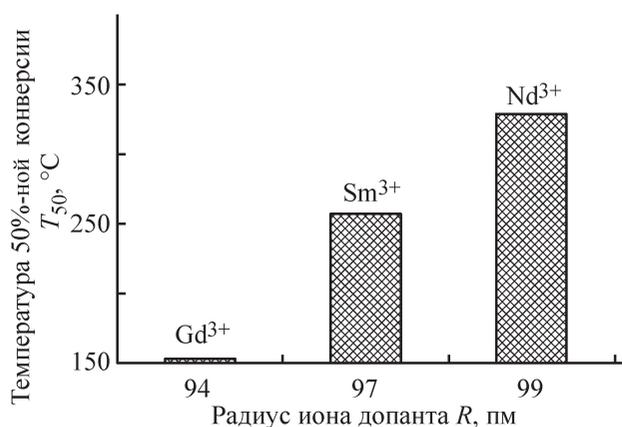


Рис. 6. Зависимость температуры 50%-ной конверсии от радиуса иона-допанта для многокомпонентного твердого раствора $\text{M}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$, где M — Nd, Sm, Gd.

ных материалов $\text{M}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$, где M — Nd, Sm, Gd, показало, что наиболее активным является образец, допированный ионами Gd^{3+} (рис. 5). Температура 50%-ной конверсии составляет 150°C , в то время как для $\text{Nd}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$ температура 50%-ной конверсии значительно выше (332°C). По-видимому, в данном случае наблюдается корреляция между ионным радиусом допанта и температурой 50% конверсии, т. е. чем меньше радиус иона допанта, тем выше каталитическая активность (рис. 6). Вероятно, что в случае совместного допирования ионами Bi^{3+} и Gd^{3+} происходит формирование наиболее дефектной структуры, которая в свою очередь способствует снижению энергетического барьера десорбции кислорода и как следствие повышению каталитической активности.

Выводы

Синтезированы высокодисперсные твердые растворы $\text{M}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$, где M — Nd, Sm, Gd, на основе кристаллической решетки диоксида церия, что подтверждено исследованиями, проведенными методом рентгеновской дифракции. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Селякова–Шеррера, составляет 15–19 нм. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям образцы имеют агломерированную структуру мозаичного типа. Частицы имеют форму, близкую к сферической. Средний размер составляет 8–10 нм.

Синтезированные материалы $\text{M}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$, где M — Nd, Sm, Gd, обладают высокой удельной поверхностью ($82\text{--}85\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) и развитой пористой структурой ($0.106\text{--}0.108\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$). Показано, что допирование твердого раствора $\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ ионами редкоземельных металлов и Bi^{3+} приводит к увеличению удельной поверхности вследствие формирования более дефектной структуры.

Синтезированные материалы проявляют высокую активность в реакции окисления монооксида углерода. Допирование твердого раствора $\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ ионами Bi^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} и Gd^{3+} приводит к увеличению каталитической активности вследствие повышения дефектности кристаллической структуры. Установлена зависимость каталитической активности материалов $\text{M}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$, где M — Nd, Sm, Gd, от природы иона редкоземельного металла. Показано, что наибольшая каталитическая активность характерна для образца $\text{Gd}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$, что, вероятно, является следствием формирования высокодефектной структуры.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Либерман Елена Юрьевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3387-9248>

Подъельникова Екатерина Сергеевна, магистрант 2 года, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3387-9248>

Симакина Екатерина Александровна, аспирант 1 года, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003+1248-202X>

Конькова Татьяна Владимировна, д.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7151-6317>

Клеусов Борис Сергеевич, научный сотрудник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3924-2616>

Список литературы

- [1] Попова Н. М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. Алма-Ата: Наука КазССР, 1991. 176 с.
- [2] Остроушко А. А. Технология изготовления катализаторов. Термокаталитическая очистка отходящих газов в промышленности, энергетике, на транспорте. Екатеринбург: УрГУ, 2002. 26 с.
- [3] Крылов О. В., Миначев Х. М., Панчишный В. И. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 3. С. 634–648.
- [4] Иванов В. К., Щербаков А. Б., Баранчиков А. Е., Козик В. В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Том. ун-т. 2013. 284 с.
- [5] Остроушко А. А., Русских О. В., Порсин А. В., Пивченко С. В. // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 3. С. 380–384
- [6] Zagainov I. V., Fedorov S. V., Konovalov A. A., Antonova O. S. // Mater. Lett. 2017. V. 203. P. 9–12.
- [7] Lei C., Changjun N., Zhongshan Y., Shudong W. // Catal. Commun. 2009. N 10. P. 1192–1195.
- [8] Кузнецова Т. Г., Садыков В. А. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 886–905 [Kuznetsova T. G., Sadykov V. A. // Kinet. Catal. 2008. V. 49. N 6. P. 840–858].
- [9] Малютин А. В., Либерман Е. Ю., Михайличенко А. И., Аветисов И. Х., Кошкин А. Г., Конькова Т. В. // Катализ в пром-сти. 2013. № 3. С. 54–59.
- [10] Zagainov I. V. // Appl. Nanosci. 2017. V. 2017. N 8. P. 871–874.
-