



М. И. Ивановская, Д. А. Котиков,
В. В. Паньков

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Оксиды церия и циркония с флюоритоподобной кристаллической структурой обладают высокой кислород-ионной проводимостью и поэтому широко используются в качестве материалов твердых электролитов и электродов в высокотемпературных электрохимических устройствах. Эти же оксиды, легированные лантанидами, исследуются и в качестве катализаторов процессов превращения метана в синтез-газ [1, 2]. Электрические свойства твердых растворов на основе диоксида церия тесно связаны с их каталитическими свойствами. Применение церийсодержащих оксидных систем в качестве твердых электролитов и катализаторов окислительных процессов основано на их способности аккумулировать и высвобождать решеточный кислород в зависимости от состава среды в результате превращения $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ без изменения фазового состава. Использование нелегированного диоксида церия ограничено его термической нестабильностью в условиях высоких температур и градиента кислорода. Введение ZrO_2 в кристаллическую решетку CeO_2 способствует термической стабильности флюоритоподобной структуры, увеличению подвижности кислорода, причем наиболее высокой кислородной подвижностью характеризуется система $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ с равным содержанием компонентов [3]. Однако такой твердый раствор $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ является метастабильным и распадается после высокотемпературной обработки на две фазы: кубическую $C\text{—Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ и тетрагональную $T\text{—Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$. Как отмечается в статьях [4, 5], твердый раствор $C\text{—Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ по сравнению с $T\text{—Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ характеризуется более высоким значением кислородной емкости. Поэтому получение и стабилизация кубической структуры CeO_2 является важнейшей задачей при синтезе активных катализаторов.

Повышению термической стабильности кубической структуры CeO_2 способствует как введение дополнительного оксида (например, лантанида), так и формирование сложнооксидной системы в наноструктурированном состоянии [6, 7]. Интерес представляют оксидные системы на основе CeO_2 , легированного только некоторыми из лантанидов. Среди изученных материалов на основе твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}$ наивысшую ионную проводимость имеют растворы $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ [8—10]. В случае легирования CeO_2 ионами Sm^{3+} имеет место минимальное снижение подвижности кислородных ва-

кансий по сравнению с оксидами других элементов, так как радиус Sm^{3+} близок радиусу Ce^{3+} . Имеются данные о том, что максимум ионной проводимости твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$, полученных керамическим методом, наблюдается при $0,15 < x < 0,2$. При более высокой концентрации Sm^{3+} снижаются транспортные свойства системы из-за ассоциации кислородных вакансий и уменьшения их подвижности.

В данной работе обобщены результаты изучения структурных особенностей сложнооксидных систем с оптимальными для каталитического окисления метана в синтез-газ составами $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза оксидных образцов в наноструктурированном состоянии использовали золь-гель метод, основанный на осаждении гидроксидов металлов с последующим переводом осадков в коллоидное состояние. Этот метод синтеза сложнооксидных систем предоставляет большие возможности для управления их составом и структурой и позволяет получать как порошкообразные, так и пленочные материалы [11].

Образцы получали совместным гидролизом водных растворов нитратов Ce(III)—Sm(III) и $\text{Ce(III)—Zr(IV)—La(III)}$. Осадки переводили в коллоидное состояние путем ультразвукового диспергирования, золи высушивали на воздухе при $50\text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливали при разных температурах. Рутений и платину в виде водных растворов RuOHCl_3 и H_2PtCl_6 наносили на порошки Ce—Sm—O и Ce—Zr—La—O , прокаленные при $600\text{ }^\circ\text{C}$, и прокаливали при 450 и $700\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре *HZG 4A* с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и Ni-фильтра. Электронно-микроскопическое исследование проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа *LEO 906E*. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) записывали на спектрометре *VARIAN E112* при 300 и 77 K в X -области. Значения g -фактора определяли относительно резонансных линий СТС $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$. ИК-спектры записывали на спектрометре *AVATAR FTIR-330* в области $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывали на спектрометре *ES-2401* ($\text{MgK}\alpha = 1253,6\text{ эВ}$). Значения $E_{\text{св}}$ определяли относительно калибровочной полосы $\text{C } 1s$ ($E_{\text{св}} = 284,6\text{ эВ}$). Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с помощью растрового электронного микроскопа *LEO 1420*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система Ce—Sm—O

При термической дегидратации ксерогелей Ce—Sm—O (5, 10, 15 ат. % Sm) наблюдается торможение процессов кристаллизации по сравнению с дегидратацией осадков. Продукт остается рентгеноаморфным после прокаливания при $500\text{ }^\circ\text{C}$. Кубическая структура CeO_2 регистрируется в образце $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$

только после прокаливания при 600 °С, при этом частицы имеют размеры ОКР 8–9 нм. Параметр элементарной ячейки ($a = 5,424 \text{ \AA}$) увеличен относительно CeO_2 ($a = 5,41134 \text{ \AA}$). Частицы твердого раствора $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ по данным ЭМ (рис. 1) весьма однородны по размерам (8–10 нм) и обладают развитой поверхностью ($S_{\text{уд}} = 69 \text{ м}^2/\text{г}$). Наблюдаемая высокая температура перехода аморфного состояния в кристаллическое может быть следствием высокой однородности в распределении компонентов в продукте совместного осаждения гидроксидов Ce(IV) и Sm(III) .

По данным ЭПР в образце $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, прокаленном при 600 °С, присутствуют два типа парамагнитных центров (ПЦ): объемные центры $[\text{Ce}^{3+}-V_0]$ с параметрами $g_{\perp} = 1,966$, $g_{\parallel} = 1,947$ и центры $[\text{Sm}^{3+}-V_0]$ с $g_{\parallel} = 1,998$, $g_{\perp} = 1,974$ [12]. С увеличением температуры прокаливания до 800 °С возрастает упорядочение в кристаллической решетке $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, интенсивность сигналов ПЦ увеличивается, при этом становятся различимы два сигнала ЭПР, относящиеся к центрам Sm^{3+} , один из которых (менее интенсивный и узкий) с $g_{\parallel} = 1,996$, $g_{\perp} = 1,973$ может быть отнесен к поверхностным координационно ненасыщенным ионам самария $[\text{SmO}_7-V_0]$, а второй (более интенсивный и уширенный) с $g_{\parallel} = 1,998$, $g_{\perp} = 1,974$ — к объемным центрам с разным координационным окружением кислорода $[\text{SmO}_n-V_0]$. Ионы Sm^{3+} в узлах кристаллической решетки CeO_2 могут находиться в координации не только с семью, но и с шестью атомами кислорода. Нестехиометрия по кислороду весьма характерна для CeO_2 .

Для катализаторов парциального окисления важнейшей характеристикой является подвижность решеточного кислорода, которая зависит в наибольшей степени от концентрации кислородных вакансий. Для сохранения постоянства транспортных и каталитических свойств оксидных систем важно контролировать концентрацию Ce^{3+} на уровне, обеспечивающем обратимость превращения $[\text{Ce}^{3+}-V_0] \leftrightarrow [\text{Ce}^{4+}-V_0]$ и отсутствие ассоциированных центров. Данные ЭПР и ИК-спектроскопии позволяют судить о том, является ли равномерным распределение катионов Sm^{3+} в кристаллической решетке CeO_2 .

Из анализа ИК-спектров адсорбированных карбонатных и гидроксильных групп можно заключить о наличии на поверхности группировок с одно- $[\text{Sm}-\text{O}-\text{Sm}]$ и разнотипными $[\text{Ce}-\text{O}-\text{Sm}]$ катионами. Увеличение числа группировок $\text{Sm}-\text{O}-\text{Sm}$ и $\text{Sm}-(\text{OH})_2-\text{Sm}$ повышает вероятность появления на поверхности $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ бидентатно связанного CO_2 (дублет 1470 и 1395 см^{-1}), отрицательно влияющего на активность поверхностного кислорода. Такое связывание CO_2 мы наблюдаем в случае высокой концентрации Sm(III) в CeO_2 (15 %). В случае гомогенного распределения самария и преобладания на поверхности единичных ионов Sm^{3+} наблюдается полоса поглощения монодентатно адсорбированных карбонатных групп (1370 см^{-1}), что характерно для образцов с концентрацией самария 5–10 %.

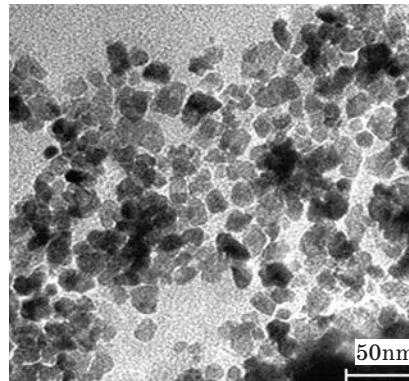


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок образца $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, прокаленного при 600 °С

Итак, из ИК-спектров следует, что при концентрации ионов Sm^{3+} 10 % достигается достаточно гомогенное их распределение в кристаллической решетке CeO_2 . А повышение концентрации самария до 15 % приводит к образованию кластеров $(\text{SmO})_x$, что нежелательно для функциональных свойств катализаторов и приводит к снижению их активности.

На образование ассоциированных фрагментов $(\text{SmO})_x$ указывает и характер изменения величины параметра элементарной ячейки при изменении концентрации Sm^{3+} . Как правило, при образовании твердого раствора замещения параметр a элементарной ячейки изменяется практически линейно с изменением соотношения компонентов, что мы и наблюдаем при введении самария 5 и 10 % ($\Delta a = 0,008(1)$). Но при дальнейшем увеличении концентрации Sm^{3+} до 15 % прирост параметра составляет только 0,002 Å, что может быть следствием образования SmO_x и уменьшения концентрации кислородных вакансий.

После нанесения соли Ru(IV) на поверхность образца $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ и термообработки на воздухе при 450 °С возрастает на два порядка интенсивность сигнала ПЦ Ce^{3+} , при этом формируются поверхностные центры Ce^{3+} с $g_{\perp} = 1,966$ и $g_{\parallel} = 1,940$ взамен присутствовавших ранее только объемных центров с параметрами $g_{\perp} = 1,966$ и $g_{\parallel} = 1,947$ (рис. 2).

При нанесении H_2PtCl_6 концентрация Ce^{3+} также возрастает, однако в меньшей степени (~5 раз), чем при нанесении рутения. Высокая концентрация поверхностных центров Ce^{3+} в $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$ и $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$ важна для активации связи С—Н в углеводородах.

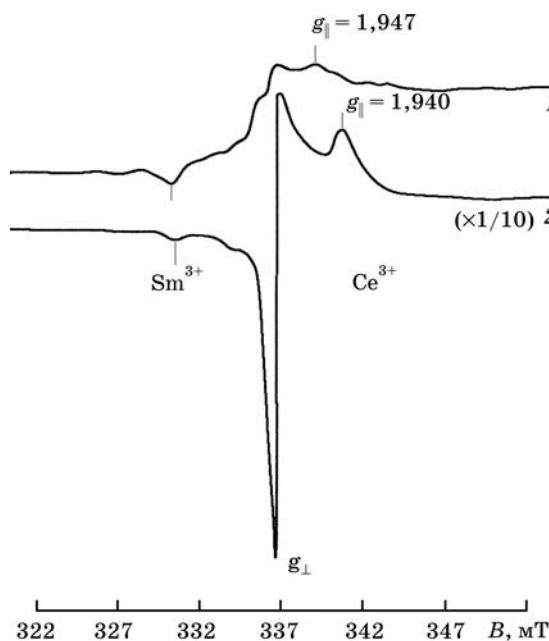


Рис. 2. Спектры ЭПР образца $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, полученного термообработкой золя:
1 — до нанесения Ru(IV) ;
2 — после нанесения Ru(IV)

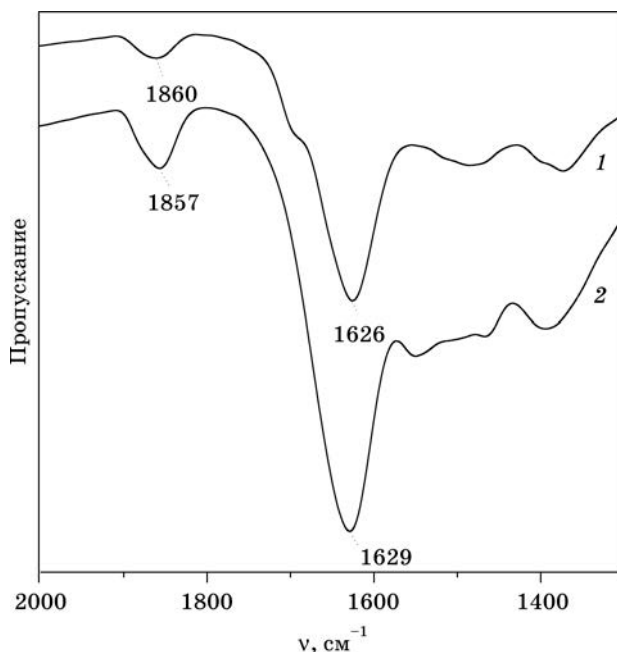


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров:
1 — $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$; 2 — $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$

При нанесении рутения в ИК-спектрах образцов наблюдается появление полосы поглощения при 1860 см^{-1} , которая отражает образование связи субоксида RuO_x с поверхностью CeO_2 (рис. 3). Такое взаимодействие рутения с оксидной подложкой препятствует укрупнению его фазы и деградации свойств катализатора. Как известно, частично окисленное состояние RuO_x является более активным в катализе, чем Ru^0 .

Приведенные экспериментальные данные показывают, что в каталитически наиболее активном образце $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ имеет место образование твердого раствора замещения с гомогенным распределением катионов Sm^{3+} в кристаллической решетке CeO_2 и стабилизацией флюоритоподобной структуры с увеличенным параметром элементарной ячейки. На таком образце имеет место стабилизация рутения в частично окисленном высокоактивном состоянии.

Система Ce–Zr–La–O

Проведенное ранее исследование показало, что для достижения структурно-фазовой стабильности и поддержания постоянства транспортных свойств в систему $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ (1:1) при синтезе золь-гель методом достаточно введения 10 ат. % La(III) [13]. Показано, что в реакции селективного окисления метана образцы с 1 и 10 % La(III) обладают практически одинаковой активностью, а при увеличении концентрации La(III) до 30 % активность снижается. Следует

отметить, что при использовании других методов синтеза более активными являются образцы $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ с иными концентрациями лантана, поскольку структурно-фазовое состояние оксидной системы зависит от условий синтеза [14].

С учетом полученных данных по катализу сопоставлены структурные особенности наиболее активной и стабильной системы $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ в сравнении с неактивной $\text{Ce}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{La}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$.

Согласно данным РФА, образцы Ce—Zr—La—O с 1, 10 и 30 % La после прокаливания при 600 °С слабо закристаллизованы. С увеличением температуры прокаливания до 1000 °С наблюдается увеличение степени кристалличности и уменьшение величины межплоскостных расстояний в кристаллической решетке. Однако образцы по-прежнему остаются мелкокристаллическими (рис. 4, а, б). Наблюдаемые на рентгенограммах (рис. 5) широкие рефлекссы не позволяют однозначно установить, являются ли исследованные образцы однофазными, представляющими собой твердый раствор циркония и лантана в кубической флюоритоподобной кубической решетке диоксида церия, или многофазными, включающими наноразмерные фрагменты различных кубических фаз. Средний размер частиц $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ изменяется от 5 до 10 нм с увеличением температуры прокаливания от 600 до 1000 °С. Изменение размеров частиц, связанное со структурно-фазовыми превращениями в системе, наблюдается только после прокаливания при 1200 °С (рис. 4, в).

Асимметричная форма рефлекссов на рентгенограммах исследованных образцов (см. рис. 5) позволяет предположить присутствие нескольких фаз на основе CeO_2 и ZrO_2 с кубической структурой. В системе Ce—Zr—La—O сходную кубическую структуру и симметрию координационного окружения с мало различающимися параметрами элементарной ячейки имеют CeO_2 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$.

В табл. 1 указаны справочные данные о структуре отдельных оксидов церия и циркония и их твердых растворов.

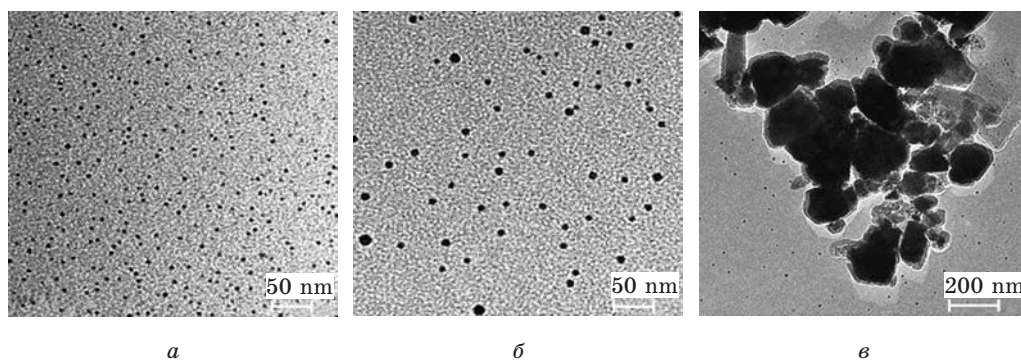


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образца $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, прокаленного при разных температурах:
а — 600 °С; б — 1100 °С; в — 1200 °С

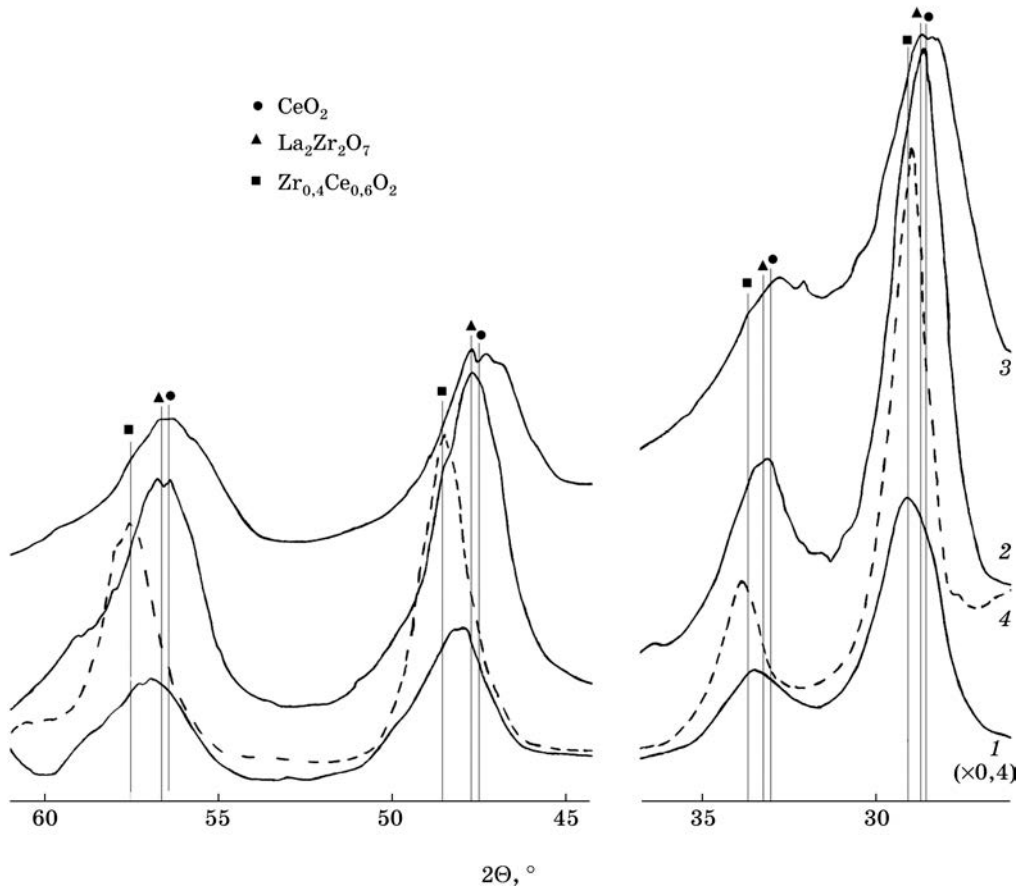


Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм образцов Ce—Zr—La—O:
1 — 1 % La, 600 °C; 2 — 10 % La, 600 °C;
3 — 30 % La, 600 °C; 4 — 10 % La, 1000 °C

Таблица 1

Справочные данные о структуре оксидных систем на основе CeO₂ и ZrO₂

Фаза	Параметры элементарной ячейки, Å	Группа симметрии	JCPDS
CeO ₂ куб.	$a = 5,4113$	$Fm\bar{3}m$	43—1002
La ₂ Zr ₂ O ₇ куб.	$a/2 = 5,3965$	$Fd\bar{3}m$	17—0450
Zr _{0,4} Ce _{0,6} O ₂ куб.	$a = 5,3049$	$Fm\bar{3}m$	38—1439
ZrO ₂ тетр.	$a = 5,12; c = 5,25$	$P4m2$	17—0923
ZrO ₂ куб.	$a = 5,09$	$Fm\bar{3}m$	27—0997
Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ тетр.	$a = 3,7205; c = 5,3039$	$P42/nmc$	38—1436

Как известно, процесс формирования твердых растворов на основе CeO_2 при термической дегидратации совместно осажденных гидроксидов является многостадийным и включает последовательность фазовых переходов в широком интервале температур. Совокупность экспериментальных данных, полученных разными методами (РФА, РФЭС, ЭПР, РСМА), позволяет предположить, что образцы многофазные. Количественное соотношение между фазами зависит от содержания лантана и температуры прокаливания. В образцах Ce—Zr—La—O , прокаленных при 600°C , формируются наноразмерные фазы: кубическая фаза CeO_2 , легированного Zr^{3+} и La^{3+} , и фаза $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Повышение температуры прокаливания до 1000°C сопровождается структурной перестройкой с образованием более упорядоченной фазы $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$, легированной La^{3+} . Эта фаза становится основной в образце $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ после прокаливания при 1000°C , фаза $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при этом сохраняется, однако в меньшем количестве, чем после прокаливания при 600°C . При низком содержании лантана (1 %) возможно образование фазы, обогащенной цирконием ($\text{La}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$). Образование тетрагональных фаз на основе CeO_2 или ZrO_2 в исследованных образцах не наблюдается после прокаливания до 1100°C .

На легирование фазы $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ ионами La^{3+} указывают данные ЭПР, показывающие возрастание концентрации центров Ce^{3+} в образцах при введении лантана и появление в спектрах ЭПР линий сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием неспаренной электронной плотности Ce^{3+} с магнитным ядром ^{57}La ($J = 7/2$) с частичным переносом электронной плотности к катиону лантана $\text{Ce}^{(3+\delta)+} > \text{La}^{(3-\delta)+}$.

На присутствие фазы типа $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ указывает наблюдаемая зависимость формы и положения максимумов рефлексов на рентгенограммах от концентрации лантана в образцах.

Кроме того, образование в $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, по крайней мере, двух фаз — $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ — подтверждается:

- присутствием в спектрах РФЭС нескольких состояний Zr^{4+} и La^{3+} , различающихся величинами энергии связей уровней $\text{Zr } 3d$ и $\text{La } 3d$, характерных для оксидных фаз;
- неравномерностью распределения лантана в объеме и на поверхности частиц, а также наличием после высокотемпературной обработки (1200°C) частиц разных размеров с неодинаковым содержанием в них лантана и циркония, что обнаруживается методом РСМА.

Данные РФЭС указывают на то, что имеет место сложное взаимодействие между компонентами в Zr—Ce—La—O с частичным переносом электронной плотности между катионами. Это взаимодействие может быть причиной высокой термической стабильности дисперсного и фазового состояния и является следствием высокой дисперсности продукта совместного осаждения гидроксидов и его последующей медленной дегидратации в широком температурном интервале. Перевод осадков гидроксидов в коллоидное состояние, как показано в [15], приводит к повышению содержания воды и гидроксильных групп в образцах, что тормозит процесс кристаллизации и способствует формированию оксидных фаз с высокой концентрацией дефектов, прежде всего кислородных вакансий и частично восстановленных катионов металлов (Ce^{3+} , Zr^{3+}).

По данным ЭПР и РФЭС состояние рутения в системе Zr—Ce—La—O с 10 и 30 % La неодинаково. Так, при нанесении Ru(IV) на поверхности $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ происходит образование не только активной Ru-содержащей фазы, но и активация оксидной матрицы с формированием поверхностных Ce^{3+} -центров. В случае $\text{Ce}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{La}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$ нанесение Ru(IV) вызывает только небольшое увеличение концентрации объемных Ce^{3+} -центров. По-видимому, в этом случае имеет место блокировка активной поверхности твердого раствора на основе CeO_2 фрагментами LaO_x . Наблюдаемое значительное уменьшение удельной поверхности образцов Zr—Ce—La—O с увеличением концентрации лантана (от 86 м²/г в случае 10 % La до 14 м²/г в случае 30 % La) свидетельствует в пользу сказанного.

По данным РФЭС на поверхности образца $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$, в отличие от образца $\text{Ce}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{La}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$, преобладают частично окисленные состояния Ru^{n+} ($1 \leq n \leq 3$) в разном координационном окружении (табл. 2).

Таблица 2
Состояние рутения на поверхности образца $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$ согласно данным РФЭС

Исходный образец		После травления Ar^+		Отнесение
$E_{\text{св}} \text{Ru } 3p_{3/2}, \text{ эВ}$	$I, \%$	$E_{\text{св}} \text{Ru } 3p_{3/2}, \text{ эВ}$	$I, \%$	
—	—	459,8	15	Ru^0
461,5	30	461,5	30	$\text{Ru}^{\delta+}$
463,1	25	—	—	$\text{Ru}^{(4-\delta)+} (\text{RuO}_{2-x})$
—	—	464,7	55	$\text{Ru}^{(4+\delta)+} (\text{RuO}_{2-x}/\text{CeO}_{2-x})$
466,4	45	—	—	$\text{Ru}^{4+} (\text{RuO}_{2-x}/(\text{CO}_3)_x)$

Аналогичные, но менее значительные по величине, изменения в концентрации Ce^{3+} вызывает нанесение Pt(IV) на $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, что объясняется некоторыми особенностями взаимодействия компонентов в этой системе.

Исследование образцов $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$ методом РФЭС показывает неоднородность состояний Ce^{4+} , Ce^{3+} , Zr^{4+} , La^{3+} на поверхности и в объеме зерен, а также их изменение при нанесении платины. Они отражают характер взаимодействия между компонентами и позволяют представить модель смешанного активного центра, включающего различные состояния нанесенного металла.

Результаты анализа РФЭС-спектров Pt $4f_{7/2}$ до и после травления поверхности ионами Ar^+ приведены в табл. 3. Полученные данные позволяют предположить образование на поверхности активного образца Zr—Ce—La—O смешанного центра, включающего платину в различных электронных состояниях, в том числе и в виде комплексов с переносом заряда.

Нанесение платины оказывает наибольшее влияние на состояния циркония и кислорода в $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$. Кластеры платины $[\text{Pt}^0\text{PtO}_x]$ локализованы преимущественно на границе раздела $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Методом ЭПР не обнаружено присутствие в образцах состояний Pt^+ ($5d^9$) и Pt^{3+} ($5d^7$). Поэтому появление линий в спектре Pt $4f_{7/2}$ с $E_{\text{св}}$ меньшей (71,2—71,8 эВ) и большей (73,7 эВ), чем в PtO, можно объяснить образованием указанных в табл. 3 комплексов с ионами циркония и церия. На образование комплекса $[\text{Pt}^{\delta+}-\text{Zr}^{(n-\delta)+}]$ указывают и изменения в спектре Zr $3d$. После нанесения платины появляется состояние циркония с $E_{\text{св}} = 180,5 \div 181,5$ эВ значительно

Таблица 3

Состояние платины на поверхности образца $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$
согласно данным РФЭС

Исходный образец		После травления Ar^+		Отнесение
$E_{\text{св}} \text{ Pt } 4f_{7/2}, \text{ эВ}$	$I, \%$	$E_{\text{св}} \text{ Pt } 4f_{7/2}, \text{ эВ}$	$I, \%$	
70,1	40	70,2	30	Pt^0
71,2	30	71,8	40	$\text{Pt}^{\delta+}-\text{Zr}^{(n-\delta)+} (\text{La}-\text{Zr}-\text{O})$
72,5	30	72,4	10	$\text{Pt}^{2+} (\text{PtO})$
—	—	73,7	20	$\text{Pt}^{(2+\delta)+}-\text{O}-\text{Ce}^{(4-\delta)+}$

меньшей, чем в ZrO_2 ($E_{\text{св}} = 182,2$ эВ), что свидетельствует в пользу образования комплекса $[\text{Pt}^{\delta+}-\text{Zr}^{(n-\delta)+}]$ (рис. 6, а).

Появление в РФЭС-спектре $\text{O } 1s$ образца $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$ полос с $E_{\text{св}}$ меньшей (527,2 эВ), чем в оксидах (табл. 4), указывает на активацию кислорода в окружении катионов циркония при хемосорбции платины на поверхности $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (рис. 6, б).

Таблица 4

Значения $E_{\text{св}} \text{ O } 1s$ (эВ) в РФЭС-спектрах образцов $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$
и $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,4}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$

$\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$		$\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$		Отнесение
Исходный	После травления Ar^+	Исходный	После травления Ar^+	
—	—	—	527,2	$\text{Zr}-\text{O} (\text{Pt}-\text{ZrOx})$
—	—	528,4	528,6	$\text{Zr}-\text{O}, \text{La}-\text{O} (\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$
529,5	529,2	529,3	529,7	$\text{Ce}-\text{O} (\text{CeO}_2)$ тв. р-р
—	530,2	530,1	530,3	$\text{Zr}-\text{O} (\text{CeO}_2)$ тв. р-р
531,4	531,5	531,2	531,5	$\text{V}-\text{Ce}-\text{O} (\text{CeO}_{2-x})$
532,3	—	—	—	$\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}, \text{CO}_2_{\text{адс}}, \text{La}_2(\text{CO}_3)_3$

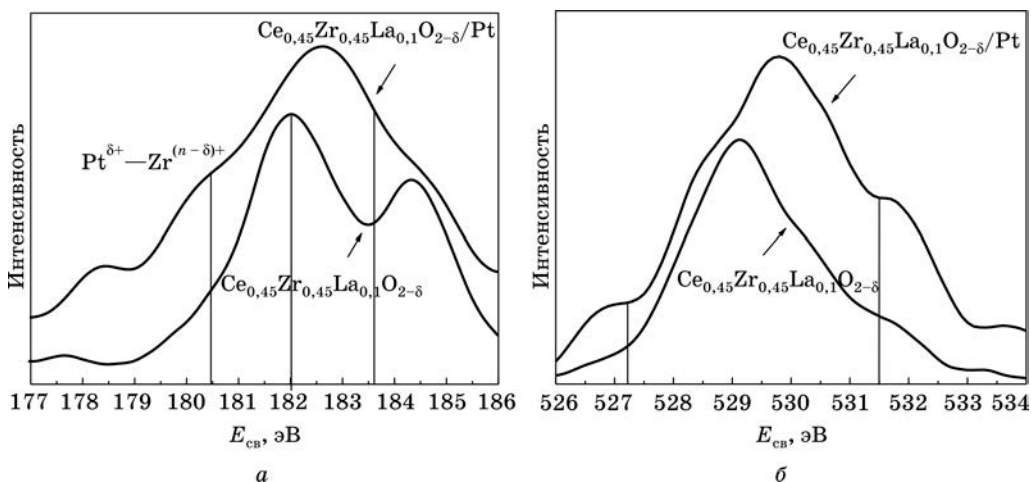


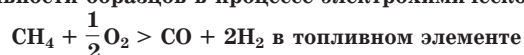
Рис. 6. Спектры РФЭС образца $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ до и после нанесения Pt:
а — $\text{Zr } 3d$; б — $\text{O } 1s$

Каталитические свойства

Проведенные ранее исследования показали, что системы на основе $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$ и $Ce_{1-x}(Zr,Ln)_xO_{2-\delta}$ являются перспективными в качестве катализаторов (или активаторов) процессов селективного окисления углеводородов, протекающих в электрохимических высокотемпературных устройствах различного назначения. Показана высокая электрокаталитическая эффективность $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}/Pt$ и $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}/Pt$ при использовании в качестве анодов и катализаторов в топливном элементе [18–20]. В табл. 5 сопоставлена электрокаталитическая активность синтезированных нами материалов в различных вариантах их применения и широко используемого анода $Ce-Gd-O/Pt$.

Таблица 5

Сравнение активности образцов в процессе электрохимического превращения



Образец	Степень конверсии CH_4 , %	Селективность, CO , %
$Ce-Gd-O/Pt$ анод	29	26
$Ce-Sm-O/Pt$ анод	41	55
$Ce-Zr-La-O/Pt$ анод	54	73
$Ce-Zr-La-O/Pt$ анод + катализатор	89	87
$Ce-Sm-O/Pt$ анод + $Pt/LaNiO_3/Al_2O_3$ + кат.	94	95

Результаты испытания образцов $Ce-Sm-O/Ru$ и $Ce-Zr-La-O/Ru(Pt)$ в виде порошков в процессах термопрограммируемого восстановления, углекислотной и паровой конверсии метана рассмотрены в работах [13, 20]. Показана их высокая эффективность и селективность в этих процессах.

Поскольку рассмотренные сложнооксидные системы представляют интерес в качестве активаторов процессов окисления в многослойных устройствах, включающих слой газонепроницаемой кислородпроводящей керамики, то были проведены испытания их каталитической активности на газонепроницаемом слое (таблетке) никелата лантана методами термопрограммируемого окисления и паровой конверсии.

В качестве газонепроницаемой мембраны использовали таблетку никелата лантана состава $La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4\pm\delta}$, изготовленную керамическим методом. На поверхности газонепроницаемой таблетки формировали слой сложнооксидного катализатора $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$ путем многократного нанесения золя гидроксидов указанных металлов с прогревом (до 600 °С). На слой оксидного катализатора наносили из раствора соль рутения (1,5 % Ru) с последующим прогревом при 450 °С. Реакцию паровой конверсии метана проводили при составе смеси 1 % CH_4 + 1% H_2O в гелии. В табл. 6 сопоставлены некоторые параметры каталитического процесса на порошкообразном образце $Ce-Zr-La-O$ (10 % La) с нанесенной платиной (1,5 %) и многослойной структуре, включающей $La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4\pm\delta}$ + $Ce-Zr-La-O$ + Ru .

В табл. 6 указаны температура, при которой начинается образование CO_2 (0,1 %) (неселективное окисление), и концентрации продуктов селективного окисления в конце изотермы при 880 °С.

Таблица 6
Основные характеристики стационарной активности образцов

Образец	$T_{\text{нач}}$, °С	Концентрация при 880 °С, %		
		CO	CO ₂	H ₂
Ce—Zr—La—O (10% La) + Pt (1,5 %) порошок	420	0,14	0,14	1,26
La _{1,9} Sr _{0,1} NiO _{4±δ} (таблетка) + Ce—Zr—La—O (слой) + Ru (1 %)	770	0,3	0,17	2,3

Согласно данным табл. 6, можно сделать вывод, что в случае катализатора на газонепроницаемой таблетке (образец La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4±δ} + Ce—Zr—La—O + Ru) выше выход водорода при 880 °С и выше температура, при которой имеет место процесс неселективного окисления метана с образованием CO_2 . Эти параметры важны при создании электрохимических устройств с высокой производительностью. Наличие газонепроницаемого слоя никелата лантана повышает эффективность процесса образования водорода из метана.

Из представленных данных следует, что на хорошо развитой поверхности образца Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-δ} происходит эффективная хемосорбция ионов рутения и платины и их стабилизация в различных степенях окисления, что важно для сохранения высокой дисперсности и поддержания постоянной активности.

Наблюдаемая зависимость свойств системы Ce—Zr—La—O от концентрации лантана объясняется структурными различиями образцов. Введение La(III) в CeO₂ в количестве 1—10 мол. %, подобно Sm(III), способствует образованию кислородных вакансий и позволяет контролировать концентрацию Ce³⁺. Однако в случае твердого раствора ZrO₂—CeO₂ (1 : 1) растворение La(III) может быть затруднено из-за малых размеров катиона Zr⁴⁺ по сравнению с Ce⁴⁺. Термически стабильной, как известно, является фаза Zr_{0,4}Ce_{0,6}O₂ с меньшим содержанием циркония, чем в исследованных нами образцах. При соотношении Zr : Ce = 1 : 1 из-за ограниченной растворимости компонентов — циркония и лантана — и высокой диффузионной подвижности Zr⁴⁺ возможно образование концентрационных неоднородностей и формирование на границе «кристалл / аморфная фаза» кубической структуры La₂Zr₂O₇.

По-видимому, наблюдаемая высокая термическая стабильность кубической фазы состава Zr_{0,4}Ce_{0,6}O₂ и высокая ее дисперсность объясняются возможностью формирования при использованном методе синтеза кубической структуры La₂Zr₂O₇.

Сходство кристаллических структур Zr_{0,4}Ce_{0,6}O₂ и La₂Zr₂O₇, близкие значения межатомных расстояний и присутствие в обеих структурах ионов Zr⁴⁺ и La³⁺ приводит к формированию особой наноструктурированной системы, обеспечивающей беспрепятственный перенос кислорода на границе фаз и высокую активность поверхности. В работах [16, 17] сложный оксид La₂Zr₂O₇ рассматривается как химическое соединение со структурой пирохлора, для которой

характерна высокая степень упорядочения кислородных вакансий, однако упорядочение структуры с появлением на рентгенограммах набора соответствующих рефлексов (220, 422, 620) наблюдается после спекания оксидов ZrO_2 и La_2O_3 при 1400 °С. По-видимому, в образцах, прокаленных до 1100 °С, фазы $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ и $La_2Zr_2O_7$ присутствуют в виде отдельных фрагментов в одном кристаллите. Выделение La—Zr—O в виде отдельной фазы, обнаруживаемой методами ЭМ и РСМА, наблюдали после прокаливания при 1200 °С (5 ч). После такой термообработки, как отмечено выше (см. рис. 4, в), обнаруживаются мелкие частицы (~2 нм), содержащие цирконий и лантан, и частицы с размером ~20 нм, относящиеся к $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 3234).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. // *Catal. Today*. 1999. № 50. P. 285.
2. You H., Hayakawa T., Nogami M. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85, № 16. P. 3432.
3. Sergent N., Lamonier J. F., Aboukais A. // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12. P. 3830.
4. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E. // *J. Alloys and Comp.* 2001. Vol. 34. P. 587.
5. Kuznetsova T. G., Sadykov V. A., Veniaminov S. A. et al. // *Catal. Today*. 2004. Vol. 91-92. P. 161.
6. Шляхтина А. В., Колбанев И. В., Кнотько А. В. и др. // *Неорган. матер.* 2005. Т. 41, № 8. С. 975.
7. Sobyenin V. A., Belyaev V. D., Gal'vita V. V. // *Catal. Today*. 1998. Vol. 42. P. 337.
8. Kharton V. V., Figueiredo F. M., Navarro L. et al. // *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36, № 3. P. 1105.
9. Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Naumovich E. N. et al. // *J. Solid State Electrochem.* 2000. Vol. 4. P. 243.
10. Kudo T., Obayashi H. // *J. Electrochem. Soc.* 1976. Vol. 122, № 1. P. 142.
11. Ивановская М. И. Структурно-химические превращения в оксидных системах, синтезированных золь-гель методом // Труды конф. «Синтез, структура и свойства неорган. веществ и коллоидных систем». Минск, 2000. С. 144.
12. Ивановская М. И., Фролова Е. В., Садыков В. А. // *Журн. физ. химии*. 2005. Т. 79, № 8. С. 1351.
13. Frolova E., Ivanovskaya M., Sadykov V. et al. // *Progr. Sol. State Chem.* 2005. Vol. 33, № 2-4. P. 254.
14. Sadykov V. A., Mezentseva N. V., Alikina G. M. et al. // *Solid State Phenomena*. 2007. Vol. 128. P. 239.
15. Frolova E. V., Ivanovskaya M. I. // *Defect and Diffusion Forum*. 2005. Vol. 242-244. P. 143.
16. Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгуев С. Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М., 1987. С. 19—27.
17. Гундобин Н. В., Спиридонов Ф. М., Комиссарова Н. Н., Петров К. И. // *Журн. неорган. химии*. 1975. Т. 90, вып. 9. С. 582.
18. Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Valente A. A. et al. // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 2179.
19. Yaremchenko A. A., Kharton V. V., Valente A. A. et al. // *Catal. Lett.* 2006. Vol. 112, № 1-2. P. 19.
20. Frolova E. V., Ivanovskaya M. I., Yaremchenko A. A. et al. // *ISJAE (International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology)*. 2007. № 8 (52). P. 86—91.