

УДК 544.478

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $ZR_{0,5}CE_{0,4}LN_{0,1}O_x$ (ГДЕ LN = Y, LA, ND)
В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА АВТОМОБИЛЬНЫХ ТРЁХМАРШРУТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

¹Машковцев М.А., ²Аликин Е.А., ³Волков А.С., ³Афанасьев А.С., ¹Рычков В.Н.

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, e-mail: maxfff@yandex.ru;

²ООО «Экоальянс», Свердловская область, Новоуральск;

³ООО «ТСП», Свердловская область, пос. Горный щит

Системы на основе оксида церия нашли широкое применение в автомобильном катализе. Данные материалы способны поглощать и выделять кислород из своей решётки и благодаря этому увеличивать эффективность работы благородных металлов. Сегодня к данным системам предъявляются высокие требования в области термической стабильности. Основными способами увеличения термостабильности являются увеличение доли циркония в твёрдом растворе и добавка модифицирующих редкоземельных элементов. В данной работе рассмотрены основные закономерности в области синтеза твёрдых растворов на основе оксидов циркония и церия при помощи метода гидротермальной обработки, выявлены основные тенденции в области повышения термически стабильной удельной поверхности и поддержания гомогенности фазового состава. Также исследовано влияние РЗЭ на физико-химические свойства данных твёрдых растворов.

Ключевые слова: оксид церия, кислородная ёмкость, твёрдые растворы оксидов церия и циркония, валентное состояние церия, гидротермальная обработка, РЗЭ

**SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE MATERIAL
 $ZR_{0,5}CE_{0,4}LN_{0,1}O_x$ (WHERE LN = Y, LA, ND) AS A COMPONENT
OF AUTOMOBILE THREE-WAY CATALYSTS**

¹Mashkovcev M.A., ²Alikin E.A., ³Volkov A.S., ³Afanasev A.S., ¹Rychkov V.N.

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, e-mail: maxfff@yandex.ru;

²Ecoalliance Ltd, Novouralsk;

³TSP Ltd, village of Mountain shield

Systems on the basis of oxide of cerium found broad application in an automobile catalysis. These materials are capable to absorb and emit oxygen from the lattice and thanks to it to increase overall performance of precious metals. Today of these systems are demanded much regarding heat stability. The main ways of increase in heat stability is the increase in a share of zirconium in solid solution and an additive of modifying rare-earth elements. In this paper some basic patterns in the synthesis of solid solutions based on zirconium and cerium by the method of hydrothermal treatment, identified major trends in increased thermal stability of the specific surface and to maintain homogeneity of the phase composition. Influence of rare-earth elements on physical and chemical properties of these solid solutions is also investigated.

Keywords: cerium oxide, oxygen storeg capacity, solid solutions based on zirconium and cerium, valent condition of cerium, hydrothermal processing, rare-earth elements

Системы на основе оксида церия нашли широкое применение в качестве компонента трёхпроцессорных автомобильных катализаторов. Автомобильные катализаторы должны одновременно окислять несгоревшие углеводороды и монооксид углерода и восстанавливать оксиды азота. Наиболее эффективно одновременная нейтрализация вредных веществ происходит в стехиометрических условиях (при равенстве количества окислителей и восстановителей в газовой фазе). В процессе работы автомобильного двигателя происходит постоянное колебание соотношения воздух/топливо, что приводит к отклонению состава газовой фазы от стехиометрического соотношения и к снижению эффективности работы катализаторов [1–3]. Основная функция церия в автомобильных системах – поддержание состава газовой

фазы в стехиометрическом соотношении благодаря валентному переходу Ce^{4+}/Ce^{3+} и сопровождающему его поглощению/выделению кислорода. Данная способность количественно характеризуется кислородной ёмкостью – количеством кислорода, которое может быть запасено или реализовано соответственно в окислительных и восстановительных условиях работы.

Ужесточение экологических норм, регламентирующих содержание вредных веществ в выхлопных газах автомобилей, привело к переносу каталитического нейтрализатора ближе к двигателю [4]. Вследствие этого температурный диапазон работы катализатора существенно вырос, что позволило снизить содержание основных вредных компонентов, однако наряду с существенным увеличением эффективности работы катализаторов серьёзно повысились

требования к термической стабильности всех его компонентов [4–5].

На сегодняшний день в автомобильных катализаторах, расположенных вблизи двигателя, преимущественно используются так называемые Zr-rich-системы: твёрдые растворы на основе оксидов церия и циркония с преобладанием оксида циркония, стабилизированные оксидами РЗЭ. Основные преимущества Zr-rich-систем [3]:

- высокая эффективность использования церия (доля атомов церия, подверженных валентному переходу Ce^{4+}/Ce^{3+} в условиях работы катализатора);
- высокая термическая стабильность физико-химических свойств;
- высокая плотность материалов, позволяющая существенно увеличить загрузку материала в активном слое катализатора.

Основными требованиями, предъявляемыми к данным системам, являются однородность фазового состава, высокая и термически стабильная удельная поверхность, хорошо развитая пористая текстура с преобладанием крупных пор. Данная работа направлена на разработку технологии синтеза твёрдых растворов на основе оксидов циркония и церия для применения в автомобильном катализе.

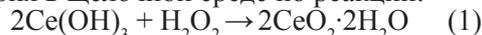
Экспериментальная часть

Приготовление образцов

В качестве исходных соединений для синтеза оксидной системы $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$ использовались нитраты циркония, церия, лантана, неодима и иттрия. Они растворялись в обессоленной воде и смешивались. Общий раствор с концентрацией 80 г/л по сумме оксидов использовался для осаждения гидроксидов. Осаждение производили путём добавления аммиака и заканчивали при достижении pH суспензии значения 9,5. Данную суспензию подвергали гидротермальной обработке при температуре 100 °С в течение пяти суток. После завершения гидротермальной обработки суспензию гидроксидов фильтровали, обрабатывали изопропиловым спиртом, сушили при 120 °С в течение 2 часов и получившийся порошок прокаливали при 500 °С в течение часа. Приготовленные образцы обозначили Ln-1-5-500, где Ln – обозначение модифицирующих РЗЭ (суммарное количество оксидов РЗЭ равнялось 10% масс., в случае одновременного использования двух оксидов РЗЭ – 5% для каждого оксида), 1 – шифр метода синтеза, 5 – время гидротермальной обработки в сутках, 500 – температура финишной термообработки материала.

Образец Ln-2-5-500 готовили так же, как и предыдущий, только после осаждения

в суспензию гидроксидов добавляли водный раствор пероксида водорода (массовая доля 60%, плотность 1,240 г/л). Количество пероксида водорода рассчитывали исходя из 200% на окисление всего трёхвалентного церия в щелочной среде по реакции:



Для тестирования термической стабильности удельной поверхности и фазового состава все образцы подвергались прокаливанию при температуре 1000 и 1100 °С в течение одного часа.

Материалы и методы исследования

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа проводили на дифрактометре URD-6 в CuK_α – излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Съёмку осуществляли путем сканирования по точкам в интервале углов (2θ) от 20 до 80° с шагом сканирования $\tau = 0,05^\circ$ и временем накопления 10 с в каждой точке. Дифрактограммы обрабатывали с помощью программ Origin. Определение параметров кристаллической решетки и размеров кристаллитов проводилось по формуле Вульфа-Брегга и Шеррера соответственно. Уточнение параметра кристаллической решетки проводилось методом наименьших квадратов.

Определение удельной поверхности образцов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Qantochrome NOVA 1200E. Обработка результатов производилась методом БЭТ.

Измерение статической кислородной емкости проводили методом температурно-программированного восстановления образцов в H_2 в проточной установке. Скорость нагрева образцов составляла 10 град./мин. Нагрев осуществлялся в потоке смеси водорода в аргоне при концентрации водорода 10 об.% и объемной скорости 40 мл/мин. Для каждого образца ТПВ проводилось три раза.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов LaY-1-0-1000, LaY-1-5-1000 и LaY-2-5-1000. Из рентгенограмм видно, что образцы LaY-1-0-1000 и LaY-2-5-1000 являются монофазными твёрдыми растворами тетрагональной симметрии. Для данных твёрдых растворов характерны рефлексы на углах 29,32; 34,02; 49,11 и 58,19. В образце LaY-1-5-1000 присутствуют два различных твёрдых раствора тетрагональной симметрии: для первого характерны рефлексы на углах 28,54; 33,15; 47,45 и 56,31, а для второго на углах 29,62; 34,27; 49,49 и 58,75. В первом случае можно говорить об обогащении твёрдого раствора атомами циркония, а во втором – церия [6]. Вероятно, нарушение фазовой однородности вызвано различием скоростей гидролиза и полимеризации трёхвалентных катионов РЗЭ и четырёхвалентных катионов циркония. Кроме того, в процессе гидротермальной обработки в щелочной среде в присутствии кисло-

рода воздуха происходит частичное окисление катионов церия до четырёхвалентного состояния по реакции:



При условии недостатка кислорода окисление церия будет неполным. Таким образом, часть окисленных ионов церия будут обладать большей скоростью сополимеризации с ионами циркония, что может приводить к формированию обогащенной по атомам циркония фазы.

При добавлении перекиси водорода на стадии осаждения происходит реакция (1), при этом все ионы церия количественно пе-

реходят в четырёхвалентное состояние. Необходимо отметить, что скорость реакции (1) значительно больше скорости реакции (2) и за время её протекания разделение фаз за счёт различных скоростей сополимеризации не происходит.

Таким образом, для синтеза системы $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_x$ с использованием гидротермальной обработки рекомендуется применение пероксида водорода. В табл. 1 показано влияние длительности гидротермальной обработки с использованием пероксида водорода на показатели удельной поверхности системы $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,05}\text{Y}_{0,05}\text{O}_x$.

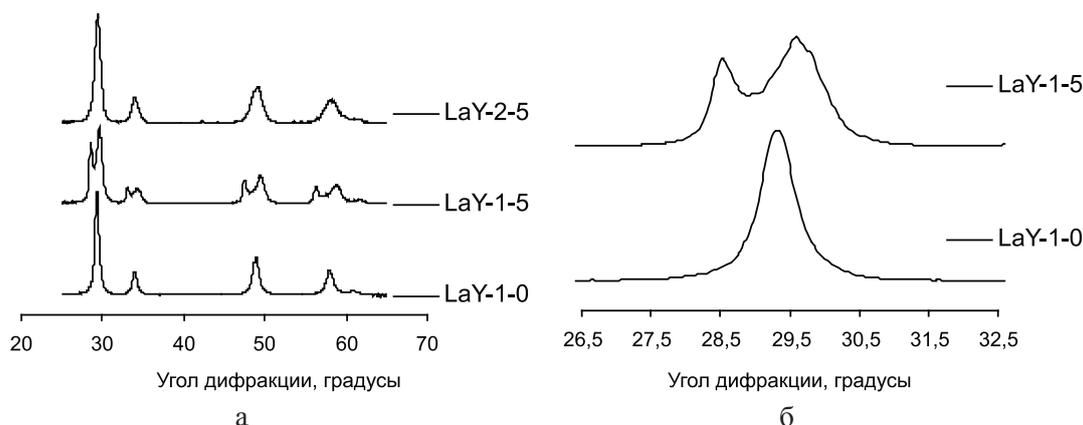


Рис. 1. Влияние гидротермальной обработки на однородность фазового состава, образцы после прокаливании 1000 °С один час

Таким образом, для синтеза системы $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_x$ с использованием гидротермальной обработки рекомендуется применение пероксида водорода. В табл. 1 показано влияние длительности гидротермальной обработки с использованием пероксида водорода на показатели удельной поверхности системы $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,05}\text{Y}_{0,05}\text{O}_x$.

Из данных, приведённых в таблице, видно, что использование гидротермальной обработки ведёт к росту как исходной, так и термически стабильной удельной поверхности. Рост обусловлен двумя факторами: увеличением суммарного объёма пор в три раза (положительное влияние) и увеличением среднего диаметра пор в полтора раза (негативное влияние).

Таблица 1

Влияние длительности гидротермальной обработки на характеристики поверхности образцов

Шифр	Средний диаметр пор, Å		Объём пор, мл/г		Удельная поверхность, м ² /г	
	После 500 °С	После 1000 °С	После 500 °С	После 1000 °С	После 500 °С	После 1000 °С
LaY-2-0	44	117	0,09	0,05	61	11
LaY-2-0,5	61	167	0,30	0,18	145	34
LaY-2-1	59	161	0,30	0,18	151	35
LaY-2-2	62	170	0,30	0,17	142	31
LaY-2-5	65	193	0,33	0,18	152	31
LaY-2-10	50	156	0,21	0,12	126	26

Рост показателей удельной поверхности при гидротермальной обработке объясняется частичной дегидратацией гидратирован-

ных оксидов церия и циркония. В работах [7, 8] отмечается влияние гидротермальной обработки на кристалличность твёрдых рас-

творов на основе оксидов церия и циркония. Однако с увеличением времени гидротермальной обработки до 10 суток происходит снижение всех параметров поверхности: удельная поверхность снижается до 26 м²/г, объём пор – до 0,21 мл/г, диаметр пор – до 50 Å. Вероятно, это вызвано протеканием процессов коагустации в суспензии гидратированных оксидов. Данное снижение удельной поверхности в процессе гидротермальной обработки также наблюдали в работе [8] для чистого оксида циркония. Таким образом, нами установлено опти-

мальное время гидротермальной обработки в данных условиях – 1 сутки. Данное время г/о было использовано для изучения влияния добавок РЗЭ на физико-химические свойства твёрдых растворов $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$.

Для исследования влияния РЗЭ на физико-химические свойства системы $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$ были выбраны наиболее часто используемые редкоземельные модифицирующие компоненты: лантан, неодим и иттрий. Перечень образцов с указанием состава и основных свойств представлен в табл. 2.

Таблица 2

Образцы для исследования влияния РЗЭ на физико-химические свойства твёрдого раствора $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$

Шифр	Состав	Удельная поверхность, м ² /г		Размер кристаллитов после 1000 °С, нм	Параметр решётки после 1000 °С, Å
		После 500 °С	После 1000 °С		
ZrCe-2-1	$Zr_{0,56}Ce_{0,44}O_x$	129,6	25,1	13,4	5,2181
ZrCe-Y-2-1	$Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,1}O_x$	148,1	28,0	11,8	5,2226
ZrCe-Nd-2-1	$Zr_{0,5}Ce_{0,4}Nd_{0,1}O_x$	155,3	31,1	11,9	5,2604
ZrCe-La-2-1	$Zr_{0,5}Ce_{0,4}La_{0,1}O_x$	172,3	43,7	11,3	5,2487

Рентгенограммы образцов, обожжённых при 1000 и 1100 °С, представлены на рис. 2. Из рентгенограмм видно, что после обжига 1000 °С все образцы являются монофазными твёрдыми растворами, однако у образца без добавки РЗЭ и у образца, модифицированного оксидом иттрия, наблюдается образование незначительного плеча в области меньших углов (на рис. 2 обозначены стрелками). При повышении температуры обжига до 1100 °С асимметрия пиков, характерных для этих образцов, увеличивается, что свидетельствует об образовании фазы нового твёрдого раствора с другим химическим составом и с другими кристаллохимическими параметрами.

По литературным данным [6], образование новой фазы происходит с участием поверхности кристаллов исходной фазы: исследование твёрдых растворов оксидов церия и циркония методом просвечивающей электронной микроскопии выявило обогащение поверхности образцов цирконием по сравнению с объёмом фазы. Таким образом, добавка лантана и неодима в твёрдый раствор оксидов циркония и церия приводит к стабилизации фазового состава твёрдых растворов при высокотемпературном обжиге. Вероятно, это связано с частичной компенсацией адсорбции атомов циркония на поверхности кристаллитов за счёт адсорбции атомов РЗЭ.

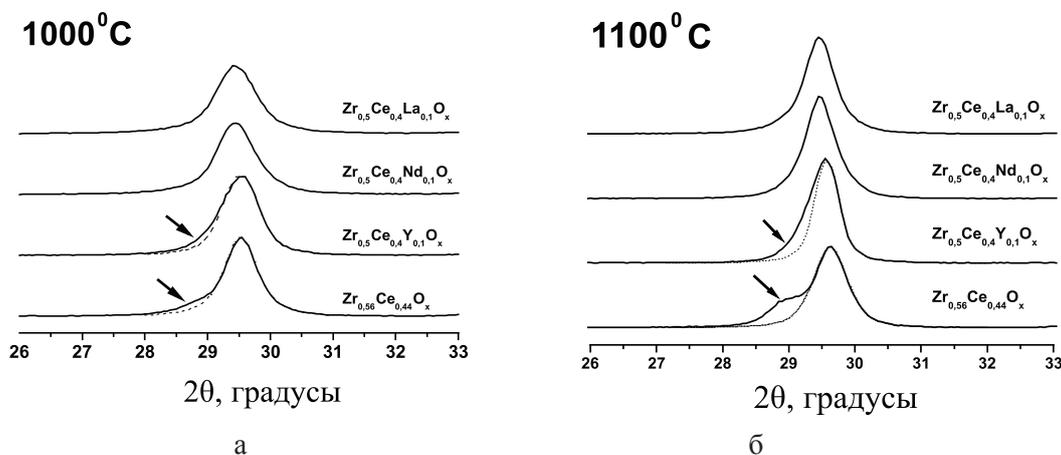


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$, обожжённых при разных температурах: а – 1000 °С, б – 1100 °С

Стоит отметить, что добавка РЗЭ способствует снижению размера кристаллитов образцов: наибольшее снижение характерно для образца, стабилизированного лантаном. Данное поведение может быть объяснено как влиянием примесей на формирование твёрдых растворов в процессе синтеза, так и повышением стабильности кристаллической решётки за счёт внедрения РЗЭ. Влияние РЗЭ на параметр кристаллической решётки твёрдых растворов проиллюстрировано на рис. 3. На этом рисунке РЗЭ представлены в порядке увеличения ковалентного радиуса. Наибольшее увеличение параметра решётки характерно для образца, модифицированного неодимом: рост параметра решётки составил 0,0423 Å. Чуть меньшее влияние на параметр решётки оказал оксид лантана: рост параметра составил 0,0306 Å. Влияние иттрия на параметр решётки наименьшее – рост параметра решётки составил лишь 0,0045 Å. Таким образом, можно сделать заключение необычно сильным влиянии оксида неодима на параметр

кристаллической решётки твёрдого раствора оксидов церия и циркония.

Результаты измерения удельной поверхности свежих (прокаленных при 500°C в течение часа) и состаренных образцов (прокаленных при 1000°C в течение часа) приведены в табл. 2. Очевидно, что эффективность модифицирования в плане увеличения удельной поверхности как свежих, так и состаренных образцов растёт с увеличением основности РЗЭ, т.е. в ряду от лантана к иттрию. На рис. 4 приведены значения статической кислородной ёмкости образцов. Как видно из диаграммы, добавка РЗЭ приводит к увеличению кислородной ёмкости образцов, причём характер зависимости кислородной ёмкости от вида РЗЭ согласуется с характером зависимости от вида РЗЭ параметра решётки. Вероятно, это объясняется тем, что статическая кислородная ёмкость данной системы определяется коэффициентом диффузии кислорода в решётке: разрыхление решётки приводит к увеличению коэффициента диффузии.

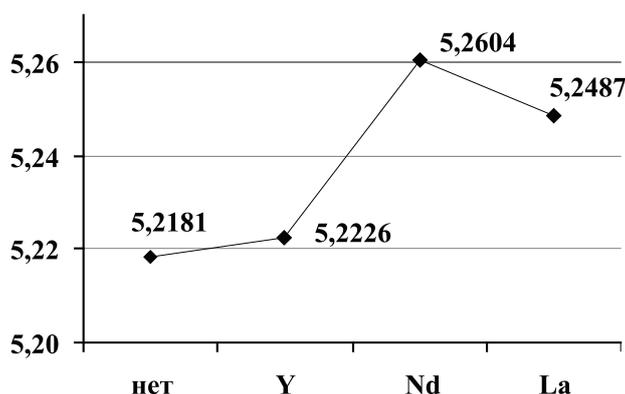


Рис. 3. Зависимость параметра решётки от вида модифицирующего РЗЭ после обжига при 1000°C

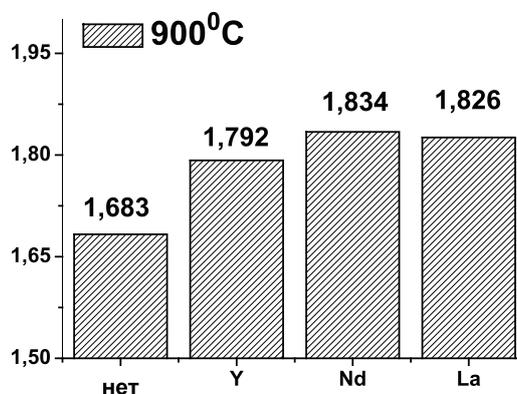


Рис. 4. Зависимость статической кислородной ёмкости образцов от вида модифицирующего РЗЭ

Заключение

В работе было установлено, что ключевой стадией в формировании термически стабильной удельной поверхности образцов $Zr_{0.5}Ce_{0.4}La_{0.05}Y_{0.05}O_x$ является гидротермальная обработка. Она способствует росту и кристаллизации частиц и, как следствие, к формированию более крупных и стабильных пор. Выявлено, что при использовании в качестве предшественников трёхвалентных солей церия в процессе гидротермальной обработки происходит нарушение фазовой однородности образцов из-за различия в скоростях полимеризации разновалентных катионов. При добавке пероксида водорода, полностью переводящего церий в четырёхвалентное состояние, нарушения фазовой однородности не происходит. Добавка РЗЭ приводит к росту исходной и термически стабильной удельной поверхности системы, а также увеличивает статическую кислородную ёмкость. Наиболее эффективными модифицирующими РЗЭ для данной системы являются оксиды лантана и неодима.

Ключевые аспекты, изложенные в данной работе, могут быть использованы в технологии синтеза широкого спектра твёрдых растворов на основе оксидов церия и циркония.

Список литературы/References

1. Permana H., Belton D.N., Rahmoeller M., Schmieg S.J., Hori C.E., Brenner A., SAE 970462, 1997.
2. Cuif J., Blanchard G., Touret O., Seigneurin A., Marzi M., Quemere E., SAE 70463, 1997.
3. Kaspar J., Fornasiero P. / Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts // *Journal of Solid State Chemistry*. 2003. Vol. 171. pp. 19–29.
4. Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. / Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis / *Catalysis Today* Vol. 50, pp. 285–298, 1999.
5. Colon G. et. al. / Surface and structural characterization of CexZr1-xO2 CEZIRENCAT mixed oxides as potential three-way catalyst promoters / *Journal of Chem. Society, Faraday Trans.*, Vol. 94, pp. 3717–3726, 1998.
6. Rohart E. et. al. / Thermal stability of storage catalysts / *Topics in Catalysis* Vols. 30/31, July 2004.
7. Monte R., Kaspar J., Bradshaw H., Norman C. / A rationale for the development of thermally stable nanostructured CeO₂-ZrO₂-containing mixed oxides / *Journal of rare earths*, Vol. 26, no. 2, pp. 136, Apr. 2008.
8. Chuah G., Jaenicke L., Pong B. / The Preparation of High-Surface-Area Zirconia / *Journal of Catalysis* Vol. 175 pp. 80–92, 1998.

Рецензенты:

Карташов В.В., д.т.н., профессор, УрФУ, ФТИ, г. Екатеринбург;
Бекетов А.Р., д.т.н., профессор УрФУ, ФТИ, г. Екатеринбург.

Работа поступила в редакцию 07.05.2013.