

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ CuO—CeO_2 , НАНЕСЕННЫХ НА СТЕКЛОТКАНЬ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОГО САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ТЕРМОСИНТЕЗА

И. В. Десятых^{1,2}, А. А. Ведягин^{1,3}, Ю. С. Котолевич⁴, П. Г. Цырульников⁴

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, irinka_10x@mail.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

³Новосибирский государственный технический университет, 630092 Новосибирск

⁴Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск

Катализатор окисления СО (CuO—CeO_2)/стеклоткань был приготовлен методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза. В процессе синтеза образцов (CuO—CeO_2)/стеклоткань варьировали содержание активных компонентов (CuO—CeO_2) и топливной добавки, а также условия проведения термосинтеза. Изучено влияние природы топливной добавки и солей — предшественников активных компонентов, а также их соотношения на протекание реакции твердофазного горения. Полученные катализаторы были исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии и метода рентгенофазового анализа *in situ* с временным разрешением и использованием синхротронного излучения.

Ключевые слова: наноструктурированные системы, катализаторы CuO—CeO_2 , горение, поверхностный самораспространяющийся высокотемпературный синтез, окисление СО.

ВВЕДЕНИЕ

Большая часть современных технологических процессов сопровождается образованием газовых выбросов и сточных вод, содержащих токсичные компоненты, которые необходимо обезвреживать. Устранение промышленных выбросов СО, одного из основных компонентов, загрязняющих атмосферу и приводящих к парниковому эффекту, — одна из актуальных задач настоящего времени. Перспективным методом решения обозначенной экологической проблемы может стать применение современного фильтрационного оборудования, основным элементом которого является тонкая мембрана или система «мембрана — нанесенный катализатор», способная селективно пропускать определенные компоненты газовой смеси или контролировать их соотношение [1]. В последние годы успешно ведется разработка устройств с использованием керамических композитных мембран. Получены мембраны, состоящие из подложки на основе оксидов алюминия (с размерами пор $10 \div 15$ мкм и общей пористостью приблизительно 45 %) и селективного слоя [2]. Очевидно, что разработка методов нанесения и закрепления каталитически активного тонкого слоя на поверхности керамических мембран представляет большой интерес.

Одним из альтернативных способов формирования рабочего слоя мембранных и фильтрующих материалов является поверхностный самораспространяющийся термосинтез (ПСТ). Данный подход реализуется в системах, реагирующих по способу волнового распространения, благодаря передаче тепла от горячих продуктов к холодным реагентам в ходе экзотермической реакции. После кратковременного инициирования реакции фронт горения движется по образцу, формируя дисперсные частицы активного компонента, равномерно распределенные по поверхности подложки. Синтез может быть осуществлен как на непористых носителях, так и в порах высокопористых материалов [3].

Проведенные ранее исследования показали, что катализаторы на основе смеси оксидов металлов (Co, Cu, Cr, Mn) часто имеют близкую или большую каталитическую активность и устойчивость к отравлению по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов [4–7]. Отличительной особенностью рассматриваемой системы CuO—CeO_2 является ее высокая активность в реакции окисления СО. Важно отметить, что при малых температурах активность катализатора с нанесенными оксидами этих металлов выше, чем в традиционных системах [7]. При этом данная систе-

Таблица 1

Состав растворов солей-предшественников, наносимых на поверхность стеклоткани

Номер	Содержание активного компонента на 1 г носителя, %		Соли-предшественники	Топливная добавка	Активный компонент : топливная добавка
	CuO	CeO ₂			
1	2.5	2.5	Ацетат меди, нитрат церия	—	—
2	2.5	2.5	Нитрат меди, ацетат церия	Лимонная кислота	1 : 1, 1 : 2, 1 : 4
3	2.5	2.5	Нитрат меди, ацетат церия	Мочевина	1 : 5
4	2.5	2.5	Нитрат меди, нитрат церия	Лимонная кислота	1 : 4
5	5	2.5	Нитрат меди, ацетат церия	Мочевина	1 : 5
6	5	5	Нитрат меди, ацетат церия	Мочевина	1 : 5
7	5	5	Нитрат меди, ацетат церия	Лимонная кислота	1 : 5
8	5	5	Нитрат меди, ацетат церия	—	—
9	5	—	Нитрат меди	Мочевина	1 : 5

ма демонстрирует высокую устойчивость как к парам H₂O, так и к CO₂.

Цель настоящей работы заключалась в разработке способа нанесения каталитически активного слоя (CuO—CeO₂) на кремнеземную стеклоткань методом ПСТ и в подборе параметров синтеза, позволяющих получать материалы с высокой каталитической активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В качестве подложки-носителя была использована кремнеземная Zr-содержащая стеклоткань сатинового плетения (KZT-2), выбор которой обусловлен высокой термостойкостью (до 1200 °С), структурой и химическим составом, близким к керамическим мембранам, применяемым в промышленности. Предварительно стеклоткань была нарезана на полоски 1.5 × 8 см и промыта небольшим количеством растворителя (ацетона), затем просушена при 120 °С в сушильном шкафу в течение 12 ч и прокалена в муфельной печи при 600 °С в течение 1 ч.

В качестве предшественников активных компонентов использовали нитраты и ацетаты меди и церия, в качестве топливных добавок — мочевину и лимонную кислоту. Синтез образцов проходил в две стадии.

1. Приготовление раствора и нанесение на

стеклоткань. Образец подготовленной стеклоткани располагали над плиткой таким образом, чтобы температура поверхности образца была ≈60 ÷ 70 °С. Предварительно приготовленный водный раствор предшественников наносили при помощи пипетки по возможности равномерно, постоянно подсушивая. После нанесения всего раствора образец сушили в течение 30 мин. Таким образом, на поверхности подложки формировался слой предшественников активного компонента толщиной ≈1 мкм.

2. Инициирование экзотермической реакции в термостатированной системе, проведение ПСТ. Образец помещали над плиткой и к поверхности одного края подносили нагретую до 400 °С спираль. Происходило инициирование движения фронта горения по поверхности образца.

По данной методике были приготовлены образцы, состав которых представлен в табл. 1.

Образцы второй серии изготавливали в реакторе, позволяющем проводить термосинтез в потоке кислородно-азотной смеси варьируемого состава при заданной температуре среды. Их состав приведен в табл. 2.

Исследование катализаторов

Рентгенофазовый анализ. Динамику фазовых превращений исследовали методом рентгенофазового анализа с временным разрешением и использованием синхротронного излучения (РФА СИ *in situ*). Анализ проводился в Си-

Таблица 2

Состав растворов-предшественников, наносимых на поверхность стеклоткани, и варьируемые условия синтеза (соли-предшественники: нитрат меди и ацетат церия)

Номер	Содержание активного компонента на 1 г носителя, %		Активный компонент: топливная добавка	Природа топливной добавки	Условия ПСТ*
	CuO	CeO ₂			
10	2.5	2.5	1:4	Лимонная кислота	$W_{O_2} = 2.1$ л/мин, а) $T_b = 142$ °C, б) $T_b = 120$ °C, в) $T_b = 100$ °C
11	2.5	2.5	1:3	Лимонная кислота	$W_{O_2} = 2.1$ л/мин, а) $T_b = 140$ °C, б) $T_b = 120$ °C, в) $T_b = 100$ °C
12	2.5	2.5	1:4	Лимонная кислота	$W_{O_2} = 3.2$ л/мин, $T_b = 140$ °C

* W_{O_2} — объемная скорость подачи кислорода; T_b — температура газового потока.

бирском центре синхротронного и терагерцового излучения.

Образец в виде фрагмента стеклоткани с нанесенным активным компонентом фиксировали на специальном держателе и сканировали с шагом $0.5 \div 2.0$ мм перпендикулярно распространению фронта. Сигнал регистрировали на просвет. Выбор и контроль точки регистрации осуществляли гониометром «mardtb» с помощью встроенной видеокамеры.

Регистрацию дифрактограмм проводили двухкоординатным детектором MarCCD SX-165. Расстояние до детектора 75 мм, длина волны 1.515 Å. Для улучшения пространственного разрешения размер пучка коллимировали системой щелей до размера 0.2×0.3 мкм, что приводило к уменьшению интенсивности дифрагированного излучения. Время регистрации определялось необходимой статистикой и составляло $60 \div 600$ с.

Сканирующая электронная микроскопия. Образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии при помощи растрового электронного микроскопа JSM-6460. Прибор предназначен для изучения морфологии поверхности образцов в интервале увеличений $8 \div 300\,000$.

Исследование каталитической активности образцов. Каталитическую активность синтезированных образцов исследовали в модельной реакции окисления СО на установке проточного типа. Реакционная смесь содержа-

ла 0.15 % СО и 5 % (об.) кислорода в азоте. Концентрацию монооксида углерода определяли при помощи газового анализатора фирмы «Siemens» с интервалом регистрации 2 с. Температуру в реакторе линейно увеличивали от 60 до 325 °С со скоростью 10 °С/мин. Объемная скорость реакционного потока составляла 334 мл/мин. Каждый образец катализатора подвергался трем циклам нагрева-охлаждения, что позволяло оценивать стабильность работы катализатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характер протекания поверхностного самораспространяющегося термосинтеза в значительной степени зависит от природы топливной добавки и ее количества. Так, в отсутствие топливной добавки в системе (серии 8 и 9, табл. 1) самостоятельного движения фронта практически не наблюдалось. Введение незначительного количества добавки приводило к формированию фронта горения в ходе синтеза (серии 2–5, табл. 1), а увеличение ее содержания позволяло существенно повысить скорость движения фронта твердофазного горения (серии 1, 6, 7), при этом он распространялся самостоятельно и непрерывно. Средняя скорость распространения фронта (отношение длины образца к времени полного прохождения фронта) при использовании мочевины в качестве топливной добавки составила $\langle v \rangle = 2.53$ см/с (серия 6, табл. 1), при использовании

лимонной кислоты — $\langle v \rangle = 1.34$ см/с (серия 7, табл. 1).

Также следует отметить, что проведение ПСТ при избытке кислорода для систем (CuO—CeO₂)/стеклоткань реализуется как в случае незначительного содержания топливной добавки, так и при полном ее отсутствии. Это связано с горением в кислороде органического аниона (ацетат-иона), присутствующего на поверхности образца. При проведении ПСТ с избытком кислорода на границе фронта твердофазного горения наблюдали красное каление, а в ряде случаев даже мгновенное неконтролируемое самовоспламенение.

Морфологические особенности образцов изучали методом микроскопического исследования. На рис. 1 представлен микроснимок участка образца до выполнения термосинтеза. Поверхность носителя имеет сложную структуру с большим количеством неровностей и углублений, что обуславливает неравномерное распределение наносимых веществ. С другой стороны, следует отметить, что большая часть веществ образует сплошной слой, распределенный по всей поверхности стеклоткани. Микроснимок образца после термосинтеза приведен на рис. 2. Видно, что продукты ПСТ еще более неравномерно распределены по поверхности. Вместо сплошного слоя наблюдается скопление хлопьеобразных частиц в местах переплетения нитей стеклоткани. Природа этих ча-

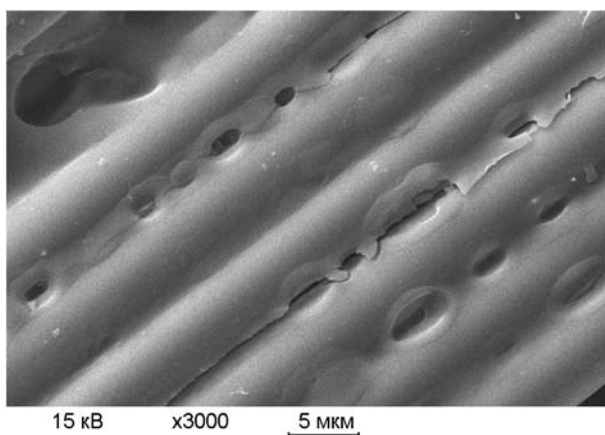


Рис. 1. Микроснимок образца с нанесенными на стеклоткань методом пропитки предшественниками активных компонентов 2.5 % Cu(NO₃)₂ — 2.5 % Ce(CH₃COO)₃ — лимонная кислота

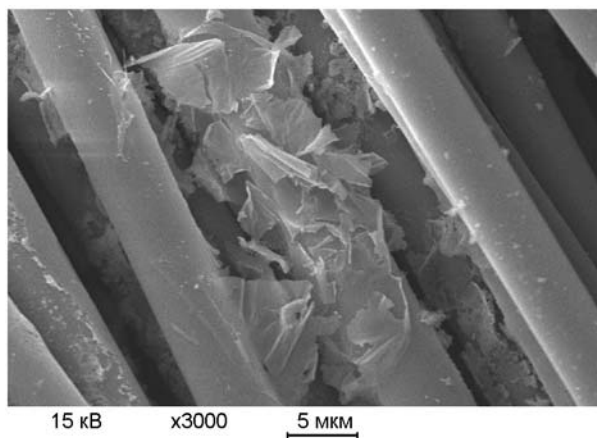


Рис. 2. Микроснимок образца с нанесенной на стеклоткань оксидной системой 5 % CuO — 5 % CeO₂ после ПСТ

стиц представляет большой интерес и будет изучена в дальнейшем.

Для более подробного исследования фазовых превращений в ходе ПСТ был приготовлен образец с погашенным фронтом твердофазного горения. На рис. 3 представлен микроснимок, на котором отчетливо видна граница движения фронта. Как было отмечено ранее, в ходе термосинтеза происходит фазовый переход солей-предшественников в оксиды соответствующих металлов, что в свою очередь сопровождается

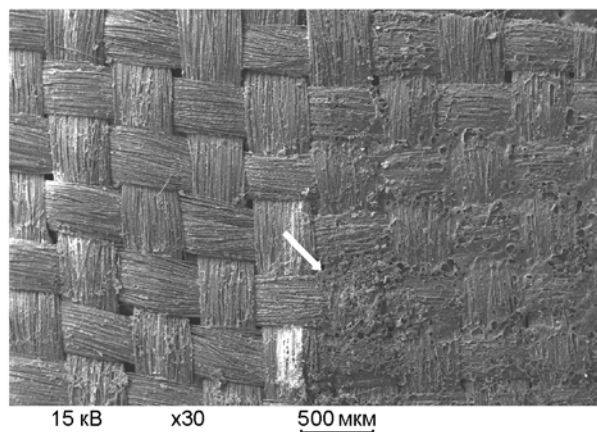


Рис. 3. Микроснимок образца с нанесенной системой предшественников активных компонентов 5 % Cu(NO₃)₂ — 5 % Ce(CH₃COO)₃ — лимонная кислота:

фронт твердофазного горения принудительно остановлен (указан стрелкой)

изменением морфологии и структуры нанесенных компонентов.

Аналогичный образец, но содержащий большее количество активных компонентов (10 % Cu и 10 % (масс.) Ce), был приготовлен для исследования методом РФА СИ in situ. В качестве предшественников выбраны нитрат меди и ацетат церия, а в качестве топливной добавки — карбамид, взятые в молярном соотношении 1 : 1. Как было отмечено в [8], ПСТ медьсодержащих катализаторов из ацетата меди происходит очень быстро, в то время как запись одной дифрактограммы образца, нанесенного на стеклотканый носитель, занимает более 5 с. Поэтому методом рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением не удалось зарегистрировать все промежуточные продукты синтеза. Для более точной их идентификации авторы использовали методику определения фазовых превращений при ПСТ, основанную на быстром закаливании фронта твердофазного горения с последующим сканированием области фронта при перемещении образца под пучком коллимированного синхротронного излучения [9]. Данный способ предоставляет возможность изучения фазового состава продуктов, локализованных в различных областях погашенного фронта горения, стандартными физико-химическими методами.

Как видно из рис. 4, дифрактограммы, предшествующие видимой границе фронта, включают одни и те же рефлексы предшественников, но с приближением к максимуму теплового фронта интенсивность пиков предшественников падает, что объясняется их расходом в ходе твердофазной реакции. На дифрактограмме, соответствующей видимой границе фронта, присутствует ряд сигналов, не относящихся к рефлексам предшественников. Их происхождение вероятнее всего связано с образованием промежуточных соединений, включающих активные компоненты. Начиная с расстояния 0.5 мм от видимой границы фронта твердофазного горения наблюдаются хорошо сформированные фазы CuO ($2\theta = 34.95$ и 38.09) и CeO₂ ($2\theta = 28.07$ и 32.52). При удалении от границы фронта размер области когерентного рассеяния для CuO практически не меняется и составляет $33 \div 36$ нм, а для CeO₂ монотонно убывает от 35 до 20 нм.

Каталитическую активность синтезированных образцов исследовали в модельной реакции окисления СО. Было установлено, что

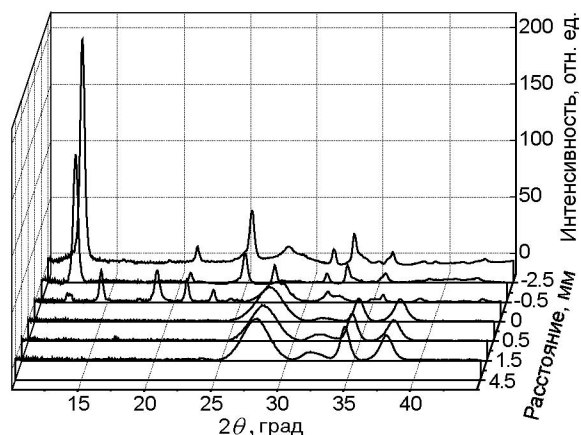


Рис. 4. Дифрактограммы образца с нанесенной системой предшественников активных компонентов 10 % Cu(NO₃)₂ — 10 % Ce(CH₃COO)₃ — мочевины:

фронт твердофазного горения принудительно остановлен; в качестве начала отсчета (нуля) по оси аппликат принята точка, соответствующая видимой границе фронта твердофазного горения; отрицательные числа по оси аппликат соответствуют области предшественников (до прохождения фронта), положительные — области после прохождения фронта

каталитическая активность в значительной степени зависит от содержания и природы предшественников. Это связано в первую очередь с химическими свойствами солей — предшественников активных компонентов, топливной добавки и с их взаимодействием на стадии термосинтеза. Так, из рис. 5 следует, что наибольшую каталитическую активность проявляет образец, приготовленный из нитрата меди, ацетата церия и мочевины (кривая 1). Он существенно превосходит по активности катализаторы, полученные комбинированием нитрата меди с нитратом церия (кривая 4) и ацетата меди с нитратом церия (кривая 5).

Для приготовления катализаторов методом ПСТ существенную роль играет количество топливной добавки. Как было замечено выше, с ростом соотношения «активный компонент : топливная добавка» скорость движения фронта падает. С другой стороны, очевидно, что наибольшую степень конверсии СО для системы CuO—CeO₂ проявляют образцы с наименьшим содержанием лимонной кислоты (рис. 5, кривые 2 и 3). Это может быть связано с изменением зарядового состояния меди и с изменением дисперсности CuO и CeO₂.

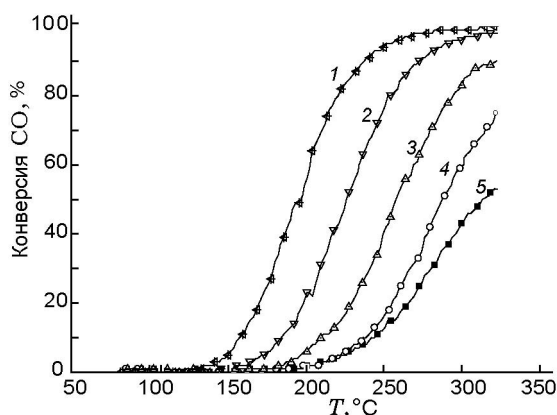


Рис. 5. Температурные зависимости конверсии СО для медно-цериевых систем, нанесенных на стеклоткань:

1 — 2.5 % CuO — 2.5 % CeO₂, мочевина (1:5), 2 — 2.5 % CuO — 2.5 % CeO₂, лимонная кислота (1:1), 3 — 2.5 % CuO — 2.5 % CeO₂, лимонная кислота (1:4), 4 — 2.5 % CuO — 2.5 % CeO₂, лимонная кислота (1:4) (нитрат меди), 5 — 2.5 % CuO — 2.5 % CeO₂, лимонная кислота (1:4) (ацетат меди)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований была отработана методика поверхностного самораспространяющегося термосинтеза нанесенных на стеклоткань медно-цериевых оксидных катализаторов окисления СО. Методами сканирующей микроскопии и рентгенофазового анализа *in situ* с использованием синхротронного излучения исследован процесс формирования активных оксидных частиц на поверхности стеклоткани в результате твердофазного горения нанесенных предшественников. Установлено, что природа топливной добавки существенно влияет на характер термосинтеза. Так, при использовании мочевины в качестве топливной добавки ПСТ протекает непрерывно и быстрее, чем в случае лимонной кислоты. С увеличением количества топливной добавки скорость движения фронта твердофазного горения повышается. Применение метода ПСТ позволяет формировать активный компонент, состоящий из смеси высокодисперсных оксидов меди и церия на поверхности стеклоткани, что существенно отличает его от большинства традиционных методов приготовления катализаторов, в результате которых часто наблюдается спекание частиц активного компонента. Это обусловлено тем, что высокотемпературное воздействие при ПСТ не превышает нескольких секунд.

Помимо этого, показано, что природа топливной добавки и солей-предшественников влияет не только на протекание термосинтеза, но и на каталитическую активность синтезируемых образцов. Наибольшую активность проявлял образец, при приготовлении которого в качестве предшественников использовали нитрат меди и ацетат церия, а в качестве топливной добавки — мочевины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казарян Т. С., Седых А. Д., Гайнуллин Ф. Г., Шевченко А. И. и др. Мембранная технология в решении экологических проблем газовой промышленности. — М.: Недра, 1997.
2. Sanchez Marcano J. G., Tsotsis Th. T. Catalytic Membranes and Membrane Reactors. — Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
3. Zav'yalova U., Tret'yakov V., Burdeinaya T., Lunin V., Shitova N., Ryzhova N., Shmakov A., Nizovskii A., Tsyru'nikov P. Self-propagating synthesis of supported oxide catalysts for deep oxidation of CO and hydrocarbons // Kinetics and Catalysis. — 2005. — V. 46, N 5. — P. 752–757.
4. Tyurkin Y., Chesalov L., Luzhkova E. Self-propagating high-temperature synthesis in the production of catalysts and supports // React. Kinet. Catal. Lett. — 1997. — V. 60, N 2. — P. 279–284.
5. Zav'yalova U., Scholz P., Ondruschka B. Influence of cobalt precursor and fuels on the performance of combustion synthesized Co₃O₄/γ-Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane // Appl. Catalysis. A: General. — 2007. — N 323. — P. 226–233.
6. Завьялова У., Барбашова П., Лермонтов А., Шитова Н., Третьяков В., Бурдейная Т., Лунин В., Дроздов В., Яшник С., Исмагилов З., Цырульников П. Самораспространяющийся синтез блочных катализаторов нейтрализации выхлопных газов Pd—CeO₂/Al₂O₃ // Кинетика и катализ. — 2007. — Т. 8, № 1. — С. 171–176.
7. Zav'yalova U., Nigrovski B., Pollok K., Langenhorst F., Muller B., Scholz P., Ondruschka B. Gel-combustion synthesis of nanocrystalline spinel catalysts for VOCs elimination // Appl. Catalysis. B: Environmental. — 2008. — N 83. — P. 221–228.
8. Завьялова У. Ф. Поверхностный самораспространяющийся термосинтез катализаторов нейтрализации выхлопных газов: дис. ... канд. хим. наук / ИХХС им. А. В. Топчиева. — М., 2005.
9. Низовский А. И., Шарафутдинов М. Р., Шмаков А. Н., Фокина-Котолевич Ю. С., Афанасенко Т. А., Цырульников П. Г.,

Гончаров В. Б. Исследование процесса формирования активного компонента нанесенных катализаторов по данным дифракции СИ с временным разрешением // XVIII Междунар. конф. по использованию синхротронного излучения,

СИ-2010 (Новосибирск 19–22 июля 2010): книга тез. / Ин-т ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН; Сиб. центр синхротронного и терагерцового излучения. — Новосибирск: ИЯФ им. Г. И. Будкера СО РАН, 2010. — С. 58.

Поступила в редакцию 8/X 2010 г.
