

5. Shevchenko D. V., Petrusenko S. R., Kokozay V. N., Skelton B. W. First heterobimetallic Mn^{II}/M^{II} (M=Cu, Ni) complexes with open-chain aliphatic Schiff-base ligands obtained by direct template synthesis // J. Coord. Chem. – 2004. – **57**, No 15. – P. 1287–1298.
6. Штейнберг Г. В., Кукушкина И. А., Багоцкий В. С., Тарасевич М. Р. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах // Электрохимия. – 1979. – **15**, № 4. – С. 527–532.
7. Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. – Москва: Наука, 1971. – 364 с.
8. Jaouen F., Dodelet J.-P. Average turn-over frequency of O₂ electro-reduction for Fe/N/C and Co/N/C catalysts in PEMFCs // Electrochim. Acta. – 2007. – **52**. – P. 5975–5984.
9. Liu G., Zhang H. M., Wang M. R. et al. Preparation, characterization of ZrO_xN_y/C and its application in PEMFC as an electrocatalyst for oxygen reduction // J. Power Sources. – 2007. – **172**. – P. 503–510.
10. Тарасевич М. Р., Бекетаева Л. А., Ефремов Б. Н. и др. Электрохимические свойства сажи АД-100 и АД-100, промотированной пирополимером тетра(*n*-метоксифенил)порфирина кобальта // Электрохимия. – 2004. – **40**, № 5. – С. 612–622.

Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 26.03.2008

УДК 544.478

© 2008

И. В. Романова, И. А. Фарбун, С. А. Хайнаков, С. А. Кириллов,
член-корреспондент НАН Украины **В. А. Зажигалов**

Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия

It is found that, among mixtures of transition metal (Cu, Mn, Ni, Zn) oxides and cerium oxide, MO_x–CeO₂ compositions reveal the maximal activity in the processes of oxidation of CO. They overwhelm both similar samples prepared by means of other procedures and expensive catalysts based on noble metals. The most successful catalysts have been checked out in the processes of purifying hydrogen from CO admixtures and oxidation of typical volatile organic compounds. It is shown that, in these materials, a part of cupric oxide remains amorphous, and active centers of a catalyst are formed due to the electron density transfer both from cerium and copper ions to oxygen.

Среди веществ, загрязняющих атмосферу, наиболее токсичны оксид углерода и летучие органические соединения (ЛОС), главным образом, парафиновые и ароматические углеводороды [1]. Для их окисления обычно используют катализаторы, содержащие драгоценные металлы [2]. В последнее время интерес исследователей сместился к композициям на основе оксидов переходных металлов. Развитие методов синтеза последних, в том числе использование принципов золь-гель технологии, позволило получить более дешевые образцы, которые по активности практически не уступают катализаторам с драгоценными металлами [3]. При этом к числу наиболее эффективных катализаторов относятся материалы, содержащие оксид церия, что связывают с его способностью к переносу активного кислорода, участвующего в процессе окисления [3–6].

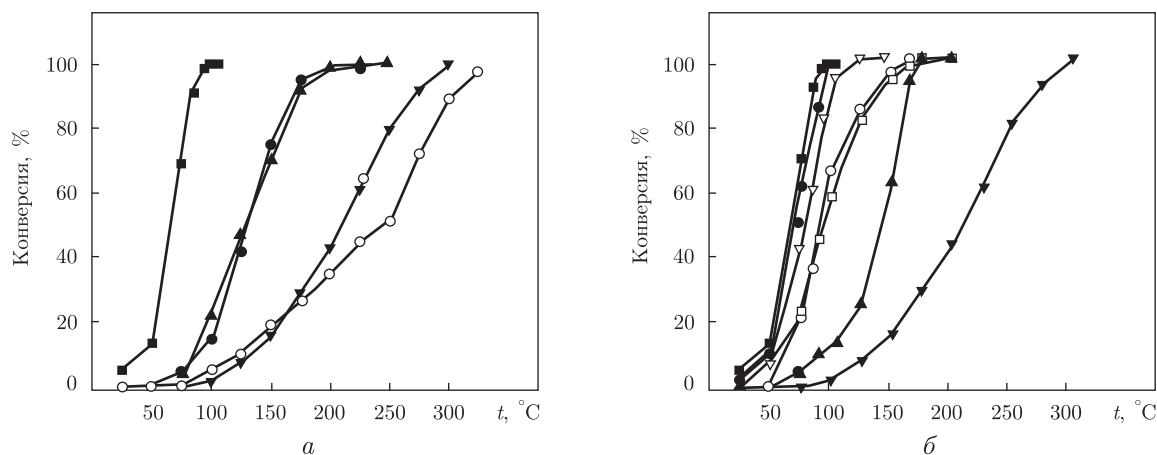


Рис. 1. Зависимость конверсии СО от температуры реакции в присутствии катализаторов MO_x-CeO_2 с содержанием 25% CuO (■), 15% MnO_x (▲), 5% NiO (●), CeO_2 (▼), 15% ZnO (○) (а) и катализаторов $CuO-CeO_2$, где ▼ — CeO_2 , □ — $CuO(5\%)-CeO_2(95\%)$, ○ — $CuO(15\%)-CeO_2(85\%)$, ■ — $CuO(25\%)-CeO_2(75\%)$, ● — $CuO(50\%)-CeO_2(50\%)$, ▽ — $CuO(75\%)-CeO_2(25\%)$, ▲ — CuO (б)

В данном сообщении описано получение композиций на основе оксидов церия и переходных металлов (медь, марганец, никель, цинк) и представлены сведения о физико-химических свойствах и каталитической активности материалов в процессах окисления оксида углерода и ЛОС.

Синтез прекурсоров для получения оксидных материалов осуществляли с использованием разработанной нами методики [7, 8]. Для синтеза применяли 0,25 моль/л растворы нитратов переходных металлов, церия (III) и лимонной кислоты. Мольное соотношение металлов в смеси варьировалось от 5 до 95%. После смешения компонентов, выдерживания растворов до состояния равновесия и удаления воды получали полимерную смолу. Проба на светорассеяние показала отсутствие конуса Тиндаля, это свидетельствует о том, что смола представляет собой не гель, а стекло. Термическая обработка стекол при температуре 110–120 °С приводила к удалению оксидов азота, физически связанной воды и образованию прекурсоров, которые, согласно данным элементного анализа, представляют собой кислые цитраты соответствующих металлов либо смеси этих солей с лимонной кислотой. Разложение прекурсоров при 400 °С ведет к образованию индивидуальных или смешанных оксидов, которые в дальнейшем использовали в качестве катализаторов.

Каталитические свойства оксидных композиций изучали на установке проточного типа с кварцевым и металлическим реакторами диаметром 6 мм. Состав газовой смеси после реактора контролировали с помощью двух газовых хроматографов Хром-5. Структуру веществ исследовали с помощью рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Philips X'Pert Pro PW3040 ($Cu_{K\alpha}$ -излучение, $\lambda = 1,5418$ нм), атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Nanoscope E и рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) на установке VG ESCA-3 (стандарт для определения энергии связи остовных электронов элементов линии C 1s — 284,8 эВ).

На рис. 1 представлены данные об активности композиций MO_x-CeO_2 в реакции окисления оксида углерода (II). Видно, что как индивидуальный, так и допированный ZnO оксид церия являются малоактивными катализаторами окисления СО. Добавки других оксидов (NiO , MnO_2 , CuO) существенно понижают температуру, при которой наблюдается полная

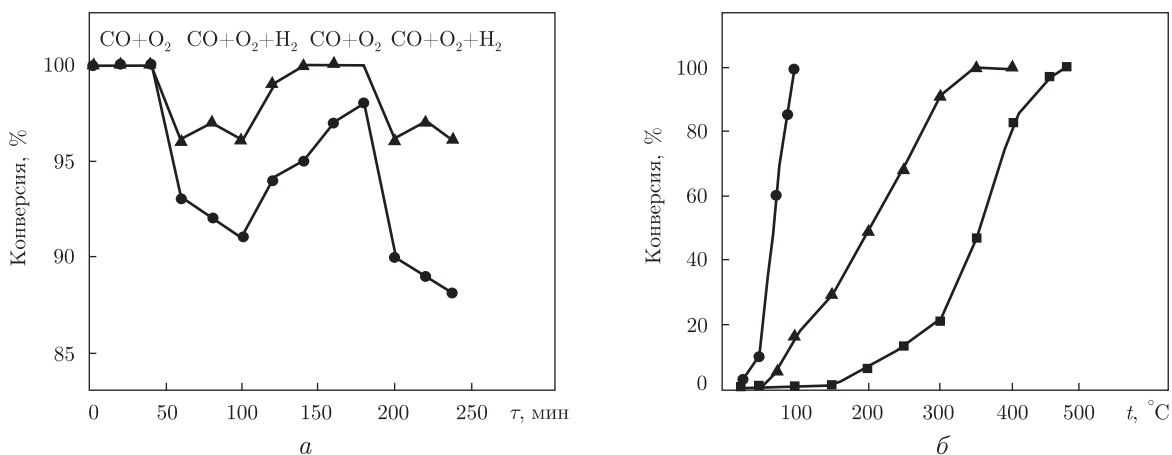


Рис. 2. Исследование влияния водорода на процесс окисления СО в присутствии катализаторов $\text{CuO}-\text{CeO}_2$, содержащих 25 (●) и 50 (▲)% оксида меди при температуре реакции 100 °С (а) и зависимость конверсии СО (●), C_6H_6 (▲) и C_4H_{10} (■) на катализаторе $\text{CuO}(50\%)-\text{CeO}_2(50\%)$ от температуры реакции (б)

конверсия СО в CO_2 (рис. 1, а). В системе $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ максимальную активность проявляют образцы, содержащие 25 и 50% оксида меди (см. рис. 1, б). На них полное превращение оксида углерода достигается при 75 °С. Сравнение с литературными данными [9, 10] показывает, что синтезированные нами образцы значительно превосходят образцы аналогичного состава, полученные другими методами.

Катализаторы системы $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ считаются перспективными для очистки водорода, используемого в топливных элементах [3]. В связи с этим нами была изучена активность катализаторов, содержащих 25 и 50% оксида меди, в реакции окисления СО в присутствии водорода в реакционной смеси (50% по объему). Оба образца показали высокую активность, которая не уступает исследованным в аналогичных условиях катализаторам с драгоценными металлами [3].

Образец, содержащий 50% оксида меди, в присутствии водорода снижает степень превращения СО не более чем на 5% (рис. 2, а). Замена смеси, содержащей водород, на первоначальную реакционную смесь приводит к достаточно быстрому восстановлению его исходной активности. Катализатор выдерживает пять циклов замены реакционной смеси без изменения основных параметров процесса окисления СО, т. е. без дальнейшего снижения селективности в данной реакции (на рисунке приведены два цикла).

Образец, содержащий 25% оксида меди, более подвержен дезактивирующему влиянию водорода, в присутствии которого снижение степени превращения СО составляет около 10%. Удаление водорода из реакционной смеси достаточно долгое время не позволяет вернуть первоначальную активность катализатора. Вторичный пуск реакционной смеси с водородом приводит к еще более глубокой дезактивации. Такое явление может быть связано с прочной хемосорбцией на поверхности катализатора воды, которая образуется в результате окисления водорода. Накопление этой воды выводит из каталитического процесса все большее количество активных центров, что и понижает степень превращения СО.

Учитывая высокую каталитическую активность образцов, содержащих 50% CuO , представляло интерес выяснить возможность окисления на них ЛОС. Из рис. 2, б видно, что полное превращение типичного ароматического углеводорода — бензола — достигается при 300 °С, тогда как типичный парафиновый углеводород — $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ — полностью окис-

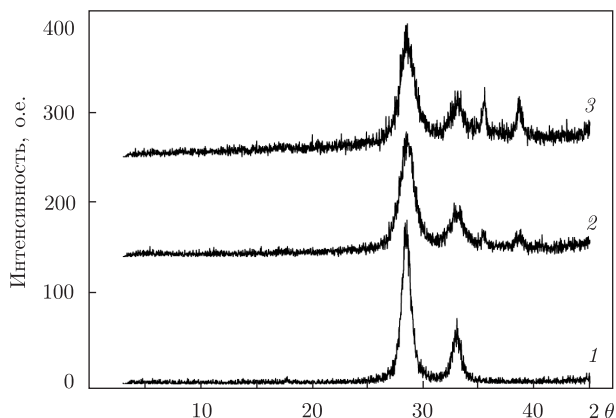


Рис. 3. Рентгенограммы образцов CeO_2 (1), $\text{CuO}(25\%)$ – $\text{CeO}_2(75\%)$ (2) и $\text{CuO}(50\%)$ – $\text{CeO}_2(50\%)$ (3), полученных из цитратных прекурсоров путем термообработки при $400\text{ }^\circ\text{C}$

ляется при $450\text{ }^\circ\text{C}$. Особо следует отметить, что в продуктах окисления этих углеводородов обнаружен только углекислый газ, а образования CO не установлено. Это связано с тем, что указанный катализатор высокоактивен в окислении CO и реализует полное превращение этого соединения при температуре ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$. Анализ литературных данных показал, что в окислении парафиновых углеводородов полученные материалы не уступают по активности катализаторам на основе драгоценных металлов [11, 12], а в реакции полного превращения ароматических углеводородов превосходят многие из известных образцов.

Полученные данные показывают экстремальную зависимость каталитической активности от содержания оксида церия, что ставит под сомнение распространенное мнение о активирующей роли CeO_2 как единственного переносчика активного кислорода. Исследования методом рентгеновской дифрактометрии позволяют предположить, что эта зависимость обусловлена не образованием соединения между оксидами меди и церия, а спецификой формирования структуры катализатора.

На рис. 3 приведены рентгенограммы термообработанных при $400\text{ }^\circ\text{C}$ образцов $\text{CuO}(25\%)$ – $\text{CeO}_2(75\%)$ и $\text{CuO}(50\%)$ – $\text{CeO}_2(50\%)$, содержащие дифракционные пики, характерные для фаз CeO_2 (церианит, $2\theta = 28,6^\circ$ и $33,1^\circ$) и CuO (тенорит, $2\theta = 35,5^\circ$ и $38,7^\circ$) [13]. Расчет по методу Ритвельда показывает, что в образцах $\text{CuO}(25\%)$ – $\text{CeO}_2(75\%)$ и $\text{CuO}(50\%)$ – $\text{CeO}_2(50\%)$ присутствует лишь 19,1 и 37,8% кристаллического оксида меди. Это различие, по-видимому, связано с тем, что при температуре разложения прекурсоров ($400\text{ }^\circ\text{C}$), когда кристаллическая структура оксида церия уже практически сформирована, часть оксида меди еще остается в аморфном состоянии. Согласно литературным данным [14], формирование кристаллической структуры CuO завершается после $680\text{ }^\circ\text{C}$. Действительно, прокаливание этих образцов при $900\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к совпадению аналитических и рентгеновских данных.

Микрофотография текстуры поверхности образца $\text{CuO}(25\%)$ – $\text{CeO}_2(75\%)$ до и после проведения каталитической реакции, полученная методом АСМ, представлена на рис. 4. Видно, что изначально однородная поверхность под действием реакционной среды существенно меняется. Исходный образец — гомогенная система. После контакта с реакционной смесью на поверхности появляются достаточно острые пики, т. е. обнаруживаются энергетически неоднородные места, что и определяет высокую активность образца в каталитическом акте.

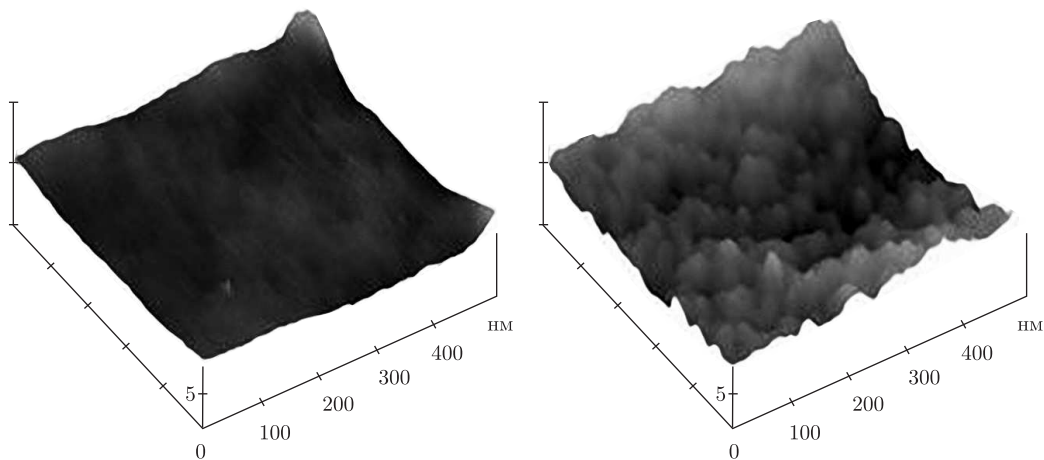


Рис. 4. Морфология поверхности катализатора $\text{CuO}(25\%)\text{-CeO}_2(75\%)$, по данным АСМ, до и после проведения каталитических опытов

Таблица 1. Энергия связи остовных электронов на поверхности катализаторов системы CuO-CeO_2 , по данным РЭС

| Образец | Энергия связи остовных электронов, эВ | | |
|--|---------------------------------------|----------------------|-------|
| | O 1s | Cu 2p _{3/2} | Ce 3d |
| $\text{CuO}(25\%)\text{-CeO}_2$ исходный | 531,9 | 933,7 | 882,2 |
| $\text{CuO}(25\%)\text{-CeO}_2$ после работы | 529,6 | 934,6 | 882,6 |
| $\text{CuO}(50\%)\text{-CeO}_2$ исходный | 531,8 | 933,8 | 882,4 |
| $\text{CuO}(50\%)\text{-CeO}_2$ после работы | 529,9 | 934,3 | 882,5 |

Результаты исследования поверхности образцов, содержащих 25 и 50% оксида меди, при помощи метода РЭС приведены в табл. 1. Согласно расчетам, после проведения каталитической реакции происходит уменьшение энергии связи O 1s-электронов, что свидетельствует о повышении электронной плотности на атомах кислорода. В свою очередь, энергия связи Cu 2p- и Ce 3d-электронов увеличивается, что говорит об уменьшении электронной плотности на этих атомах. Такой перенос электронной плотности как от ионов церия, так и от ионов меди на кислород, по-видимому, и формирует энергетически неоднородные места на поверхности катализатора.

Итак, среди смесей оксидов переходных металлов (меди, никеля, марганца, цинка) и церия наибольшую активность в процессах окисления СО проявляют композиции системы CuO-CeO_2 . Они превосходят не только аналогичные образцы, полученные другими методами, но в ряде случаев и дорогостоящие катализаторы на основе благородных металлов. Наиболее результативные катализаторы успешно испытаны в очистке водорода от примесей СО и в окислении типичных ЛОС. Показано, что в этих материалах часть оксида меди остается аморфной, а активные центры катализатора формируются за счет переноса электронной плотности как от ионов церия, так и от ионов меди на кислород.

Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ (грант GR 85) и проекта MEC-06-MAT 2006-01997.

1. Miyoshi T., Makide Y. Estimation of the emission of volatile organic compounds (VOCs) in Tokyo from their observed increments of the atmospheric averaged concentrations above the background concentrations // Chem. Lett. – 2001. – No 10. – P. 1260-1261.

2. *Farrauto R. J., Heck R. M.* Environmental catalysis into the 21st century // *Catal. Today.* – 2000. – **55.** – P. 179–187.
3. *Avgouropoulos G., Ioannides T., Popadopolou Ch. et al.* A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // *Ibid.* – 2002. – **75.** – P. 157.
4. *Zhang-Steenwinkel Y., Beckers J., Bliiek A.* Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum-manganese oxides // *Appl. Catal. A: General.* – 2002. – **235**, No 1./2. – P. 79–92.
5. *Zhang Y., Andersson S., Muhammed M.* Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters // *Appl. Catal. B: Environmental.* – 1995. – **6**, No 4. – P. 325–337.
6. *Avgouropoulos G., Ioannides T., Matralis H. K. et al.* CuO–CeO₂ mixed oxide catalysts for selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // *Catal. Lett.* – 2001. – **71**, No 1. – P. 33–40.
7. *Kirillov S. A., Romanova I. V., Farbun I. A.* Synthesis of mixed oxides using polybasic carboxylic hydroxy and amino acid routes: problems and prospects NATO-CARWC, “New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems”. – 2006. – P. 495–504.
8. *Фарбун И. А., Романова И. В., Териковская Т. Е. и др.* Комплексообразование при синтезе оксида цинка из лимоннокислых растворов // *Журн. прикл. химии.* – 2007. – **80**, № 11. – С. 1773–1778.
9. *Zhang S. M., Huang W. P., Qui X. H. et al.* Comparative study on catalytic properties for low-temperature CO oxidation of Cu/CeO₂ and CuO/CeO₂ prepared via solvated metal atom impregnation and conventional impregnation // *Catal. Lett.* – 2002. – **80**, No 1./2. – P. 41–46.
10. *Lin R., Luo M. F., Zhong Y. J. et al.* Comparative study of CuO/Ce_{0.7}Sn_{0.3}O₂, CuO/CeO₂ and CuO/SnO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation // *Appl. Catal. A: General.* – 2003. – **255**, No 2. – P. 331–336.
11. *McCarty J. G., Gusman M., Lowe D. M. et al.* Stability of supported metal and supported metal oxide combustion catalysts // *Catal. Today.* – 1999. – **47**, No 1. – P. 5–17.
12. *Velasco J. R. G., Ortiz M. A. G., Marc J. L. et al.* Pt/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ washcoated monoliths for automotive emission control // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2003. – **42**, No 2. – P. 311–317.
13. *Pintar A., Batista J., Hocevar S.* TPR, TPO and TPD examinations of Cu_{0.15}Ce_{0.85}O_{2-y} mixed oxides prepared by co-precipitation, by sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis // *J. Coll. Interface Sci.* – 2005. – **285.** – P. 218–231.
14. *Ming-Shan S.* Differential thermal analysis of shattuckite // *Am. Mineralogist.* – 1961. – **46**, No 1./2. – P. 67–77.

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев
Университет Овьедо, Испания
Межведомственное отделение электрохимической
энергетики НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 06.02.2008