

СИНТЕЗ Ag-CeO₂ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ САЖИ

М.В. Садлиивская¹, Н.Н. Литвякова¹, В.И. Зайковский²

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов¹

¹Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институту катализа СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: msadlivskaya@mail.ru

SYNTHESIS OF Ag-CeO₂ CATALYSTS FOR SOOT OXIDATION

M.V. Sadlivskaya¹, N.N. Litvyakova¹, V.I. Zaikovskii²

Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov¹

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090

E-mail: msadlivskaya@mail.ru

Abstract. *In the present study the series of Ag-CeO₂ catalysts were synthesized by co-precipitation and impregnation techniques. Porous structure of catalysts was studied by low-temperature N₂ sorption, structure of catalysts was characterized by XRD, TEM HR and TPR methods. The catalytic properties of catalysts were studied in the oxidation of soot by simultaneous thermal analysis (STA 449 F1, NETZSCH). It was shown that formation of small Ag nanopartilces (3–10 nm) took place for Ag/CeO₂ catalysts. All catalysts had high activity in soot oxidation and regulation of Ag-CeO₂ interaction may be use to increase activity of catalysts.*

Введение. Разработка новых высокоэффективных и стабильных катализаторов для очистки окружающей среды от опасных веществ становится всё более актуальной в связи с растущим уровнем загрязнения. Одним из основных источников выброса вредных веществ является автотранспорт, в выхлопных газах которого содержатся продукты неполного сгорания топлива, а также мелкие легколетучие частички сажи. Для окисления сажи наиболее перспективны катализаторы на основе CeO₂. Повышение активности этих катализаторов путём добавки благородных металлов является актуальной фундаментальной и прикладной задачей. Особый интерес представляют катализаторы со сложной структурой, например, с core-shell («ядро-оболочка») [1]. Core-shell структуры проявляют бóльшую каталитическую активность, термическую и химическую стабильность в ходе каталитической реакции, чем нанесенные катализаторы аналогичного состава [2], что обусловлено высокой стабильностью частиц благородного металла за счёт развитой границы раздела фаз с оболочкой из оксида переходного металла. Благодаря отличительным свойствам поверхностей этих частиц существует возможность управления такими свойствами, как изменение поверхности, стабильность и диспергируемость, сокращение потребления дорогостоящих материалов [3]. Среди благородных металлов наибольший интерес для реального применения представляют серебро, как наиболее доступный.

Целью настоящей работы было синтезировать и исследовать катализаторы Ag-CeO₂ при варьировании способа получения, оценка возможности получения Ag-CeO₂ катализаторов со структурой core-shell, а также исследование каталитических свойств полученных катализаторов в реакциях окисления сажи.

Экспериментальная часть. Серия Ag-CeO₂ катализаторов была синтезирована при варьировании содержания серебра и способа получения. Ag-CeO₂ был приготовлен методом соосаждения [4]. Для этого AgNO₃ и Ce(NO₃)₃·6H₂O (в расчёте на 20% мас. Ag в катализаторе) растворяли в воде, в образовавшийся раствор добавили избыток водного раствора аммиака. Перемешали, затем переместили в автоклав и выдерживали 10 мин при 120 °С. Полученный осадок отфильтровали и прокаляли 5 часов при 500 °С в воздухе. Аналогично был синтезирован образец сравнения CeO₂. Методом пропитки по влагоемкости с использованием синтезированного носителя CeO₂ были приготовлены катализаторы Ag/CeO₂, Ag/CeO₂(Red) с содержанием серебра ~20% мас. и катализатор 1Ag/CeO₂ с содержанием серебра ~1% мас. В качестве пропиточного раствора использовали аммиачный раствор нитрата серебра. После пропитки образцы высушили 10 мин при 120 °С, затем прокаляли в течение 5 часов при 500 °С в воздухе.

Изучение характеристик пористой структуры образцов проводили по данным адсорбции азота при температуре –196 °С на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStar 3020 (Micromeritics, USA). Перед началом измерений навески образцов дегировали в вакууме при температуре 200 °С в течение 2 часов. Исследование состояния нанесённого серебра провели методом ТПВ. Каталитические свойства полученных катализаторов исследовали в реакции окисления сажи на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter analyzer (NETZSCH-GeraetebauGmbH) при смешении катализатора с активированным углеродом CarbonBlack (Micromeritics) в массовом соотношении 95:5.

Обсуждение результатов. На рисунке 1(а) приведены результаты низкотемпературной адсорбции азота. Как видно из представленных данных, все образцы характеризуются невысокими значениями удельной поверхности (6–33 м²/г) и мезопористой структурой. Для образца Ag-CeO₂ по сравнению с CeO₂ наблюдается меньшее значение величины удельной поверхности (12 и 30 м²/г, соответственно), объема и размера пор, что обусловлено протеканием окислительно-восстановительной реакции между Ag⁺ и Ce³⁺ при осаждении в щелочной среде [4]. Для образцов Ag/CeO₂ и Ag/CeO₂(red) наблюдается значительное снижение удельной поверхности по сравнению с носителем CeO₂, что связано с большим содержанием серебра, влияющим на текстурные характеристики катализатора.

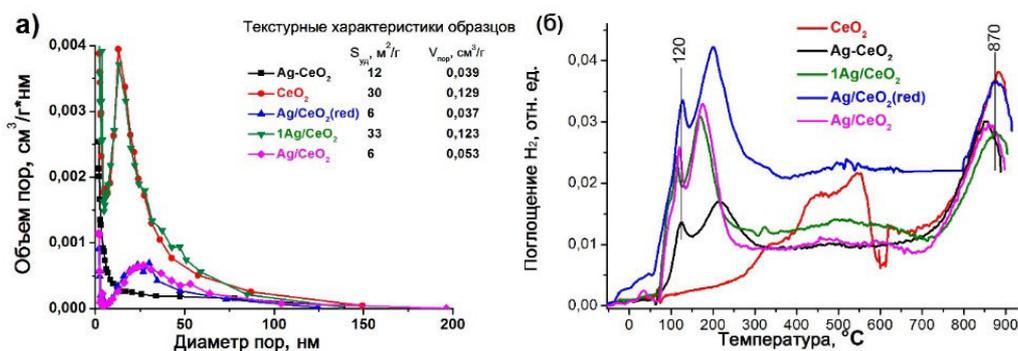


Рис. 1. Распределения пор по размерам (а) и профили ТПВ (б) для синтезированных образцов

На рисунке 1(б) представлены результаты ТПВ для образцов в диапазоне температур от –60 °С до 900 °С. Из представленных данных видно, что восстановление образца CeO₂ наблюдается в области температур выше 350 °С: пики поглощения водорода в области 400–600 °С связаны с восстановлением

поверхности CeO_2 , пик при 780°C – с восстановлением объёма частиц CeO_2 . Поглощение водорода для серебросодержащих катализаторов наблюдается в области более низких температур, что связано с восстановлением окисленных форм серебра (пик при 120°C) и восстановлением поверхности частиц CeO_2 , взаимодействующих с частицами Ag (пик при $180\text{--}220^\circ\text{C}$). Высокотемпературный пик при 780°C сохраняется.

На рисунке 2а представлен снимок просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) для образца Ag/CeO_2 . Видно, что образец представляет собой хорошо окристаллизованные частицы CeO_2 на поверхности которых стабилизированы более мелкие частицы серебра размером $3\text{--}5$ нм. На рисунке 2б представлены результаты по каталитическому окислению сажи на Ag/CeO_2 катализаторе. Видно, что катализатор начинает проявлять активность в области $270\text{--}300^\circ\text{C}$, а полная конверсия сажи достигается при $450\text{--}550^\circ\text{C}$ в зависимости от используемой скорости нагрева. При этом энергия активации горения сажи составляет 120 кДж/моль.

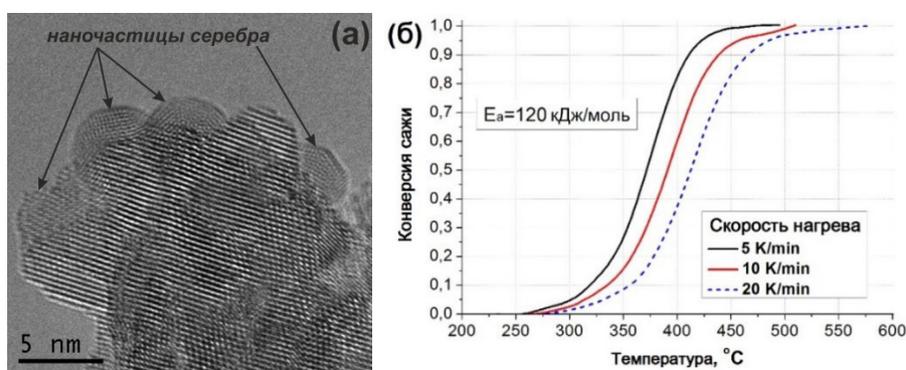


Рис. 2. ПЭМ ВР изображение катализатора (а) и кривые окисления сажи (б) для Ag/CeO_2 катализатора

Выводы. Таким образом, показано, что метод получения катализатора (пропитка и соосаждение) влияет на структуры формирующегося Ag/CeO_2 катализатора. Формирование структуры core-shell для катализатора, полученного методом соосаждения, не обнаружено. Усиление межфазного взаимодействия $\text{Ag}\text{--}\text{CeO}_2$ достигается в катализаторе Ag/CeO_2 (red) за счёт протекания реакции между $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ в растворе с поверхностными атомами Ce^{3+} в структуре пред-восстановленного CeO_2 . Полученные катализаторы проявляют хорошую активность в окислении сажи. Выявление влияния взаимодействия $\text{Ag}\text{--}\text{CeO}_2$ на активность в реакции окисления сажи позволит разрабатывать высокоэффективные и стабильные катализаторы окисления сажи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li G., Tang Z. *Nanoscale* // The Royal Society of Chemistry. – 2014.
2. Liz-Marzan L. M., Giersig M. and Mulvaney P. Synthesis of Nanosized Gold–Silica Core–Shell Particles // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – P. 4329.
3. Chaudhuri R.G., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112 (4). – P. 2373–2433.
4. Yamazaki K., Kayama T., Dong F., Shinjoh H. A Mechanistic study on soot oxidation over $\text{CeO}_2\text{--}\text{Ag}$ catalyst with ‘rice-ball’ morphology // *Journal of Catalysis*. – 2011. – V. 282. – P. 289–298.