На правах рукописи

Денисов Сергей Петрович

Поведение наноразмерных частиц Pt, Pd и Rh на γ-Al_2O_3 и $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ носителях в условиях высокотемпературного трехфункционального каталитического (TWC) процесса.

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

003164849

Москва - 2008

Работа выполнена на Уральском электрохимическом комбинате и в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Научный руководитель: **доктор химических наук, профессор Большаков Андрей Михайлович**

Официальные оппоненты: **член-корреспондент РАН Гехман Александр Ефимович**

доктор химических наук Романенко Анатолий Владимирович

Ведущая организация: **Московская академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова**

Защита состоится "18" марта 2008 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте www.@igic.ras.ru

Автореферат разослан "18" февраля 2008 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент **Л. И. Очертянова**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Постоянное ужесточение законодательных требований к токсичности автотранспорта стимулируют непрерывный поиск путей повышения эффективности работы трехфункциональных катализаторов (TWC – three way catalysts) очистки отработавших газов, обеспечивающих одновременную конверсию монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота. Функционирование таких катализаторов происходит в сложных физико-химических условиях, характеризующихся нестационарной газовой средой, постоянно изменяющейся с окислительной на восстановительную, а также высокой температурой (>1000°C), способной быстро меняться в широком диапазоне Наиболее эффективны в таких условиях катализаторы на основе Rh, Pt и Pd

Реакции, протекающие в газовой фазе, достаточно хорошо изучены Однако изменение морфологии TWC-катализаторов в процессе эксплуатации, в частности, миграция платиновых металлов изучено недостаточно Это очень важный аспект, т к современной тенденцией в способах повышения эффективности катализатора является его размещение в зоне наиболее высоких температур газового потока, что требует повышения термостабильности каталитических композиций

Цель работы Изучение поведения наноразмерных Pt, Pd и Rh на керамической подложке, включающей фазы γ-Al_2O_3 и $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ в условиях высокотемпературной (>1000°C) одновременной конверсии CO, NOx и углеводородов

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи

- разработать новые способы нанесения платиновых металлов на первичный носитель и оптимизировать метод нанесения керамической подложки на вторичный носитель;
- разработать методику искусственного старения катализаторов и изучить влияние искусственного старения катализатора на морфологию керамической подложки и платиновых металлов,
- исследовать миграцию платиновых металлов в каталитическом слое стабилизировать размер зерна катализатора в наноразмерном диапазоне

Научная новизна работы определяется следующими результатами.

1 Разработаны основы химического конструирования активных каталитических слоев нового типа многофазного TWC катализатора

2 Предложена методика гидротермального "старения" TWC катализаторов, позволяющая имитировать ресурсное поведение катализаторов в условиях высокотемпературной конверсии.

3 Обнаружена многостадийная миграция платиновых металлов с γ-Al_2O_3 в условиях высокотемпературной конверсии и возможность стабилизации наноразмерных частиц на поверхности $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$.

4 Предложен механизм газофазной миграции платиновых металлов на многофазной керамической подложке

5 Установлено, что конверсия CO, NOx и углеводородов на Pt-Rh катализаторе в присутствии оксидов свинца имеет колебательный характер и сопровождается периодическим изменением направления реакций

Практическое значение полученных результатов. Найдены условия стабилизации на керамической подложке наноразмерных частиц платиновых металлов Предложена методика быстрой оценки устойчивости TWC катализаторов к деградации Создан новый тип автомобильного катализатора, который при испытании на автомобиле продемонстрировал более высокую каталитическую активность и термостабильность, чем серийные Pt(Pd)-Rh/γ-Al_2O_3 +CeO_2+ZrO_2 Разработан метод его промышленного получения

Основные положения, выносимые на защиту.

1 Результаты исследования воздействия высокотемпературного TWC-процесса на состояние, морфологию и каталитическую активность Pt, Pd, Rh, Pt-Rh и Pd-Rh катализаторов

2 Многостадийная миграции платиновых металлов на многофазной керамической подложке

3 Колебательные реакции конверсии CO, NOx и углеводородов на Pt-Rh катализаторе в присутствии оксидов свинца

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментальных исследований, публикации полученных результатов, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке выводов

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены на 3 Международной конференции "Catalysis fundamentals and application" (Новосибирск, 2007), Всероссийской конференции с международным участием "Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта" (Санкт-Петербург, 2007), VII Российской конференции с международным участием "Механизмы каталитических реакций" (Санкт-Петербург, 2006), XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва , 2006), XII международная IUPAC конференция "High Temperature Materials Chemeistry" Vienna. Austria, 2006), 8 Международной автомобильной конференции "Двигатели для российских автомобилей" (Москва, 2006), Международной конференции "Воздух 2004" (Санкт-Петербург, 2004)

Публикации. По результатам исследований опубликовано 2 статьи и 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), выводов и списка цитируемой литературы, включающего 154 наименования Работа изложена на 135 стр печатного текста и содержит 68 рисунков и 3 таблицы

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы. Показана научная новизна и практическая значимость работы

Глава 1. Обзор литературы. Проанализированы литературные данные о Pt, Pd и Rh катализаторах и каталитических процессах одновременной конверсии CO, HC и NOx. Особое внимание обращено на дезактивацию катализаторов в условиях TWC-процесса.

Глава 2. Экспериментальная часть.

Для подготовки образцов катализаторов растворы платиновых металлов импрегнировали в γ-Al_2O_3 (в т ч с последующим добавлением сложного оксида,

например, $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$, склонного к кислородной нестехиометрии) подвергали размолу на шаровой мельнице для механохимической активации с дальнейшем нанесением на кордиеритовый сотовый блок, сушкой и прокалкой при 500°С. В бинарных катализаторах платиновые металлы наносили на вторичный носитель послойно, в частности, $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ наносили верхним слоем В общей сложности при выполнении данной работы были изготовлены и исследованы 52 образца с 12 различными составами катализаторов

Химический состав образцов определяли на рентгенофлюоресцентном спектрометре ARL ADVANT'XP+ и на ICP-спектрометре Optima 4300DV Состав поверхности катализаторов и степень окисления элементов ее образующих определяли методом РФЭС на спектрометре VG ESCALAB HP[1], Морфологию поверхности исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии с рентгеновским микрозондовым анализатором на приборе JEM-2010[1] и сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе Supra 50VP[2] Термические эффекты исследовались с помощью дериватографа Q-1500D[2] и в дифференциальном сканирующем калориметре DSC 2000K SETARAM[2] Рентгенофазовый анализ выполнен на порошковом дифрактометре HUBER[2] Каталитическая активность оценивалась на газоаналитическом стенде с проточным реактором HORIBA CTS400 на модельных газовых смесях по температурным зависимостям конверсии CO, углеводородов и NOx и в составе автомобилей на динамометрическом стенде с беговыми барабанами SCHENCK AP5400/GS112/V200/K4000 с газоаналитической системой HORIBA MEXA-9200

Для имитации ресурсного воздействия применена методика ускоренного старения РД37 001 609-98 (НАМИ) на моторном стенде SCHENCK DYNAS130 с газоаналитической системой HORIBA MEXA-9500HERG и двигателем внутреннего сгорания ВАЗ2112 а также вновь разработанная методика искусственного гидротермального старения (ГТС) при температуре 1050 °С в атмосфере влажного (10 об.%) азота, в том числе с добавлением 2 об.% O_2 ($ГТС+O_2$)

---

[1] Выполнено в ИК СО РАН к х н Зайковским В И , к ф -м.н Каичевым В В ·

[2] Выполнено в ИОНХ РАН к х н Ветикодным Ю А к х н Путляевым В И

Глава 3. Результаты и их обсуждение.

3.1. Поведение наноразмерных Pd, Pt и Rh на оксидных подложках γ-Al_2O_3 и $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ при гидротермальной обработке.

Состояние Pd катализаторов. В исходных катализаторах (Pd/γ-Al_2O_3 и Pd/γ-Al_2O_3+$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$) палладий присутствует, судя по данным РФЭ спектроскопии, в виде Pd^{2+}(энергии связи $Pd3d_{5/2}$ составляет 336 6-337 7 эВ, что характерно, например, для PdO). Гидротермальное старение (ГТС) катализатора Pd/γ-Al_2O_3 приводит к агломерации PdO При этом распределение частиц по размерам имеет бимодальный характер со средними значениями около 10-15 и 55-70 нм Дополнительное старение в присутствии O_2 (ГТС+O_2) ведет к росту частиц PdO до среднего размера 60 нм Для этих образцов на спектре РФЭС наблюдается увеличение энергии связи $Pd3d_{5/2}$, что свидетельствует о более глубоком окислении палладия Использование другой керамической подложки изменяет поведение палладия в процессе гидротермального старения. В "свежем" образце Pd/γ-Al_2O_3+$Ce_{0\ 75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ палладий обнаруживается методом РФЭС в виде PdO и не обнаруживается методом TEM После ГТС частицы Pd на изображениях TEM также не были обнаружены как в кристаллах $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$, так и на γ-Al_2O_3 На спектрах EDX, полученных от $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ в этих случаях удается наблюдать лишь очень слабые следы Pd. На γ-Al_2O_3 следы Pd полностью отсутствуют Это можно объяснить, допустив, что Pd существует в предельно дисперсном состоянии в приповерхностном слое, не идентифицируемом на снимках TEM HR Наибольший интерес вызывает то, что после ГТС в присутствии O_2 палладий не обнаруживается на фазе γ-Al_2O_3 На снимках TEM Pd виден только на поверхности частиц $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ (Рис 1) При этом средний размер зерна Pd составляет ~3,5 нм По межплоскостному расстоянию d_{111}=0 224 нм на изображениях TEM также можно судить, что Pd находится в металлическом состоянии Интересно отметить, что между зерном Pd и $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ подложкой наблюдается эпитаксиальное сращивание кристаллических решеток, что, несомненно, и стабилизировало наноразмерный Pd Дополнительное старение в присутствии O_2 приводит к дальнейшему росту частиц Pd, что видно на снимках TEM Металлическое состояние Pd может объясняться спилловером кислорода с Pd в $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$,

склонный, как известно, к кислородной нестехиометрии. Сращивание схожих кристаллических решеток Pd и $Ce_xZr_{1-x}O_{2\pm\delta}$ при высоких температурах, когда Pd термодинамически устойчив в состоянии Pd^0, препятствует его реокислению во время охлаждения образца, т. к. кислород мигрирует в фазу $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$.

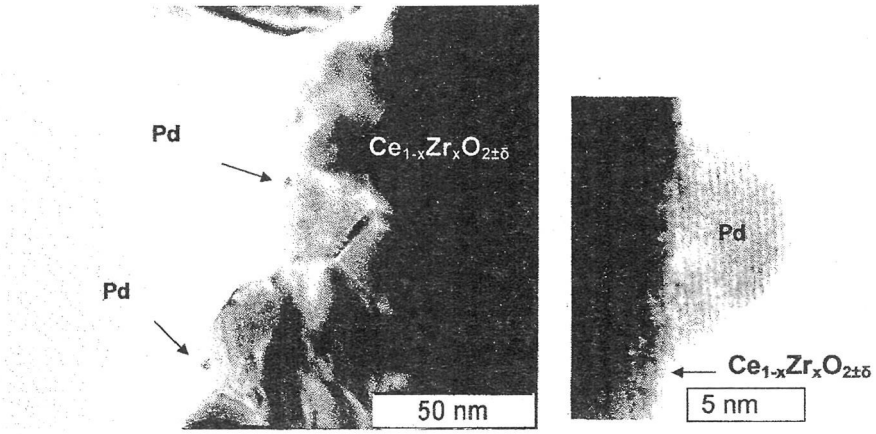


Рис 1. Морфология катализатора $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3+Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ после ГТС+O_2.

Состояние Pt катализаторов. На "свежих" образцах платиновых катализаторов в обоих случаях ($Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3+Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$) Pt обнаруживается в составе агрегатов $\gamma\text{-}Al_2O_3$ в виде металлических частиц размером ~2,5 нм. ГТС $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ приводит к агломерированию металлической Pt до размеров ~10 нм. После ГТС+O_2 наблюдается еще более значительный рост частиц Pt до $d_{ср}$>20 нм с появлением отдельных частиц ~100 нм. Это соответствует известным данным и объясняется различием энергий сублимации Pt^0 и PtO_2, составляющих соответственно 135 и 42 ккал/моль. В случае $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3+Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ ГТС приводит, как и для аналогичного Pd катализатора, к переходу металла на поверхность $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$. Значение энергии связи $Pt4f_{7/2}$ составляет 71.6 эВ, что характерно для высокодисперсных частиц Pt^0. Следует подчеркнуть, что судя по данным EDX и TEM, Pt на частицах Al_2O_3 нет. Из данных TEM следует, что распределение частиц Pt по размерам имеет бимодальный характер. При этом основная доля Pt локализована в виде округлых частиц с

размерами около 10 нм. Эпитаксия таких частиц на $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ слабо выражена и наблюдается лишь в редких случаях. Вместе с тем были обнаружены очень мелкие кластеры Pt с размерами ≈2нм, эпитаксиально связанные с $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ На снимках TEM HR (Рис. 2) отчетливо наблюдаются полосы "муара" возникшие вследствие наложения кристаллических решеток контактирующих частиц Pt и $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$. "Муар" указывает на эпитаксию с параллельной ориентацией кристаллографических направлений: [111]($Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$) ‖ [111]Pt. Не исключено, что кластеры металла имеют островковую (двумерную) морфологию.

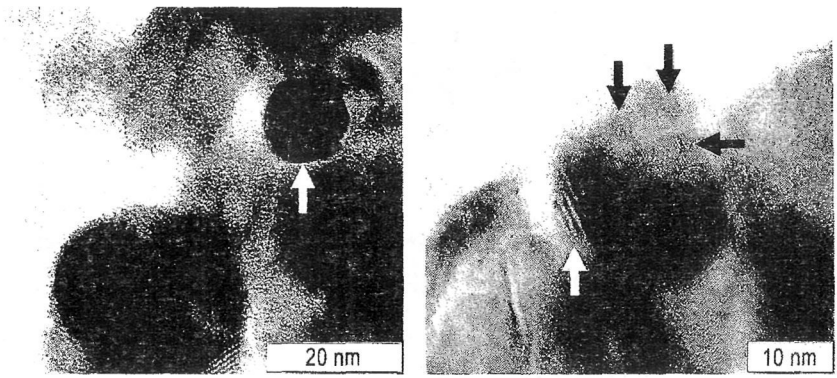


Рис. 2. Морфология катализатора Pt/γ-AI_2O_3+$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ после ГТС (стрелками показаны частицы Pt, расположенные на поверхности $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$).

После ГТС+O_2 Pt обнаруживается в катализаторе Pt/γ-AI_2O_3+$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ локализованной в виде металла на $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$. Однако теперь вся Pt находится в виде мелких частиц размером около 2 нм, имеющих эпитаксиальный контакт с $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ подложкой (Рис. 3). Т. е. дополнительное высокотемпературное гидротермальное старение в присутствии O_2 привело к редиспергированию Pt, локализованной на $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ Возникновение сильного взаимодействия металл-подложка, выраженного в эпитаксиальном сращивании кристаллических решеток стабилизировало частицы (кластеры) Pt в размере ≈2 нм.

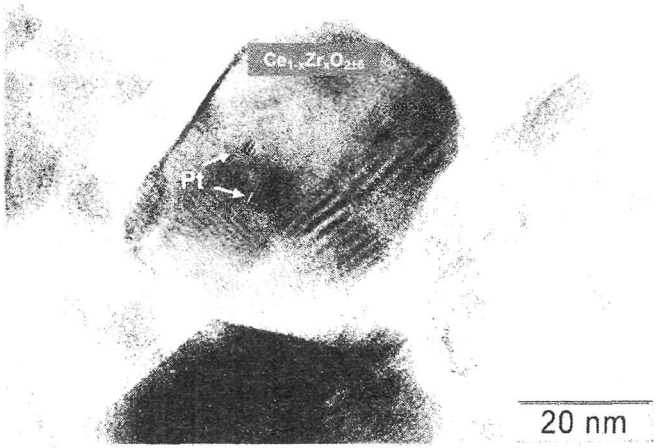


Рис. 3. Мофология катализатора Pt/γ-Al_2O_3+$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ после ГТС+O_2.

Обнаружение металлических наночастиц в "состаренных" образцах Pd(Pt)/γ-Al_2O_3+$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ на выступающих участках поверхности $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$, по-видимому, свидетельствует о переносе металлов через газовую фазу с последующей конденсацией на выступающих поверхностях. При миграции металлических частиц по механизму поверхностной диффузии, следовало бы ожидать стабилизацию частиц в более энергетически выгодных местах дислоцирования – порах и впадинах поверхности $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$.

Каталитическая активность Pd и Pt катализаторов.

Для определения каталитической активности снимались температурные зависимости конверсии CO, углеводородов и NO_x. Использовались значения температуры

достижения 50 %-ой конверсии, характеризующей энергию активации реакции на катализаторе, и величины конверсии при температуре 400 °C, характеризующие скорость реакции. (Рис.4). Нами было обнаружено повышение активности катализаторов Pd/γ-Al_2O_3, Pd/γ-Al_2O_3+$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ и Pt/γ-Al_2O_3+$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ после старения в присутствии кислорода. С другой стороны, это не наблюдалось в

системе $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$, где после ГТС+O_2 конверсия углеводородов не достигла даже 50 %-ого значения.

При сопоставлении этих данных с результатами морфологических исследований можно предположить, что PdO после ГТС $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3+Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ находится не просто на поверхности $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ в ультрадисперсном состоянии а внедрен в объем $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$. Старение в присутствии O_2 привело к агломерации и стабилизации металлического Pd на поверхности $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$.

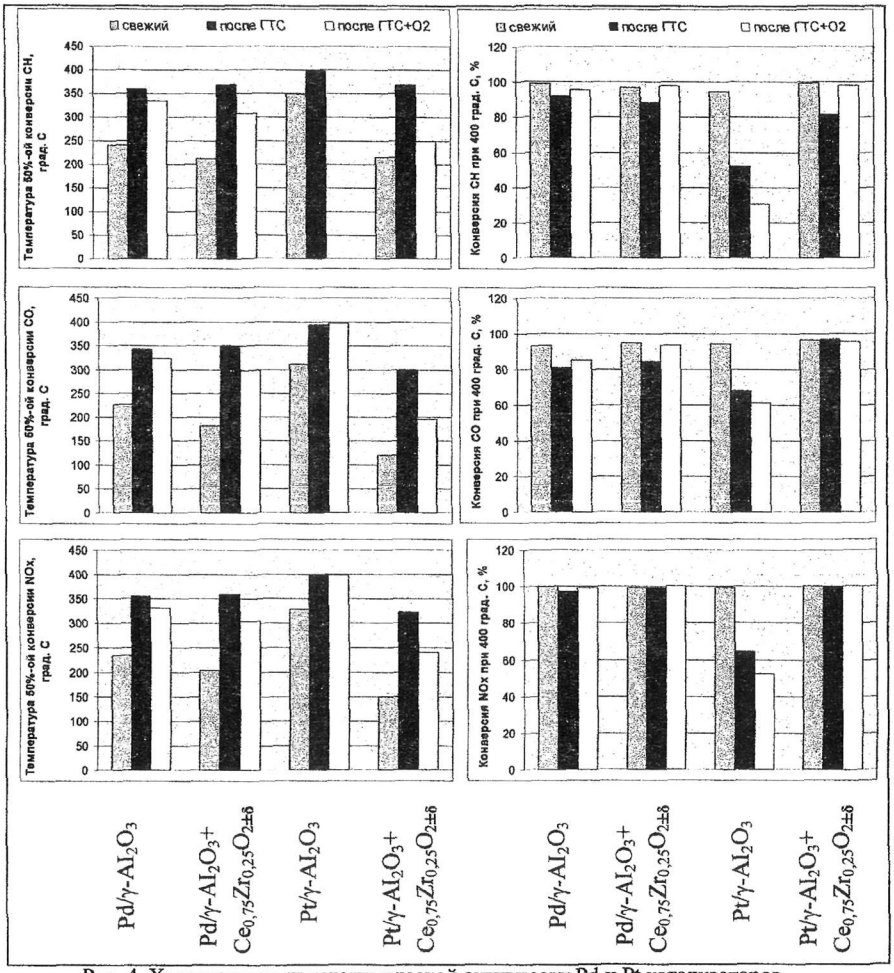


Рис. 4. Характеристики каталитической активности Pd и Pt катализаторов.

Состояние Rh катализаторов. Метод РФЭС (энергии связи $Rh3d_{5/2}$ в области 308.6 эВ) позволяет говорить, что родий находится в состоянии Rh^{3+}. Исследования показали, что ГТС $Rh/\gamma\text{-}AI_2O_3$ катализатора приводит к образованию частиц Rh_2O_3 с размерами 5-20 нм и средним размером ≈11.5 нм (Рис. 5). Частицы Rh_2O_3 огранены, в ряде случаев имеют дефектную (многоблочную) структуру с минимальным размером блоков до 2 нм. Идентификация Rh_2O_3 также произведена по межплоскостным расстояниям, измеренным в центральной части частиц. В то же время измерение в приповерхностной области частиц, дает значение, характерное только для оксида RhO_2, что указывает на более глубокое окисление поверхности частицы по сравнению с ее объемом.

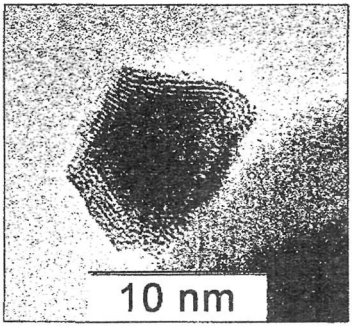


Рис. 5. Морфология частиц оксида родия в состаренном катализаторе $Rh/\gamma\text{-}AI_2O_3$

После "старения" образца $Rh/\gamma\text{-}AI_2O_3+Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$ обнаружить Rh не удалось ни РФЭС ни TEM HR, что может объясняться известным внедрением оксидов Rh в кристаллическую решетку $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2\pm\delta}$.

3.2 Бинарные (Pt-Rh и Pd-Rh) катализаторы на многофазных подложках в условиях гидротермального воздействия.

На Рис. 6 приведено сравнение каталитической активности бинарных $Pt(Pd)\text{-}Rh/\gamma\text{-}AI_2O_3+Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$ и монометаллических катализаторов. Нанесение дополнительного слоя Rh не привело к повышению активности свежеприготовленных образцов, как у Pd так и у Pt катализаторов. Однако после ГТС в нейтральной атмосфере положительное влияние Rh отчетливо видно. После "старения" в присутствии кислорода Pd-Rh и Pt-Rh катализаторы повели себя по-разному: активность Pd-Rh катализатора сравнялась с активностью Pd по всем трем компонентам модельной газовой смеси, а активность Pt-Rh катализатора, в отличие от Pt, стала хуже, чем после ГТС в нейтральной атмосфере и значительно

ухудшилась у Pt катализатора, не содержащего Rh. Данные электронной микроскопии позволили интерпретировать эти результаты.

Pd-Rh катализатор. В Pd-Rh катализаторе после ГТС оба металла обнаруживаются на оксиде алюминия в виде сплава, что зафиксировано по спектрам EDX, полученным от отдельных металлических частиц. Размер частиц сплава находится в пределах 10 – 50 нм. В агрегатах $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ элементы Pd и Rh

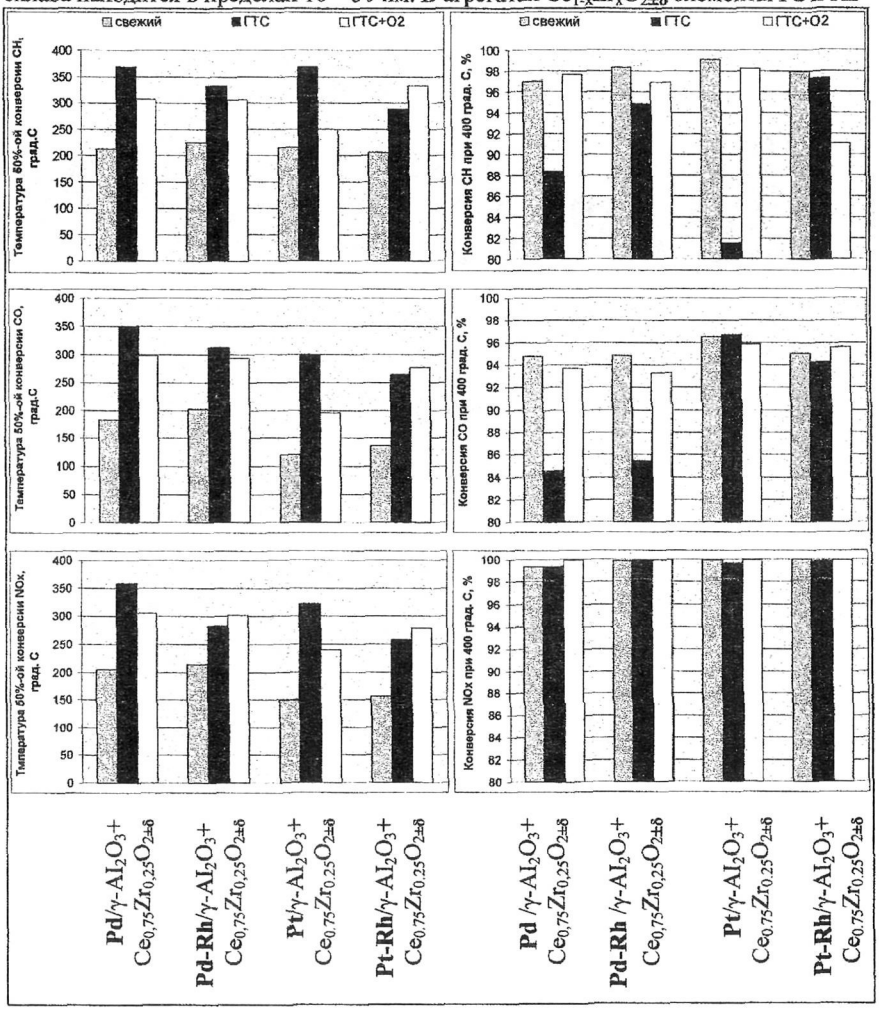


Рис. 6. Сравнительные характеристики каталитической активности бинарных Pd(Pt)-Rh и монометаллических Pd(Pt) катализаторов.

зарегистрировать не удалось. Данная картина отличается от той, что была получена после ГТС монометаллических $Pd/\gamma\text{-}AI_2O_3+Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$ и $Rh/\gamma\text{-}AI_2O_3+Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$ катализаторов, когда металлы диффундировали в $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ подложку. В настоящем случае произошло образование Pd-Rh сплава, образование которого вызвано преимущественной миграцией Pd в пределах каталитического покрытия. По-видимому, образование сплава стабилизировало металлы на поверхности $\gamma\text{-}AI_2O_3$.

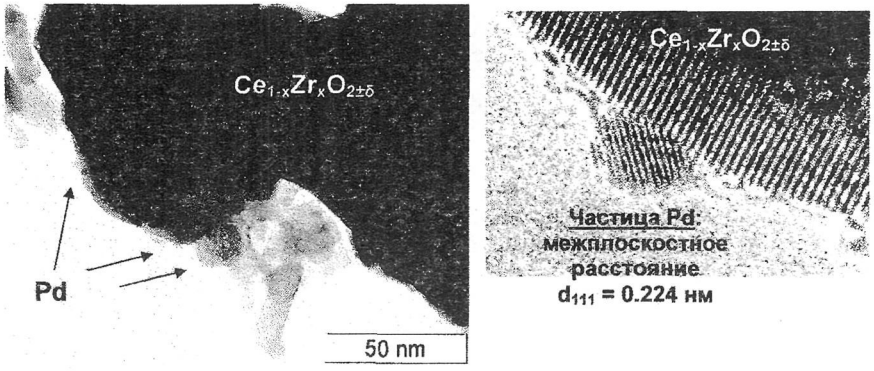


Рис. 7. Морфология катализатора $Pd\text{-}Rh/\gamma\text{-}AI_2O_3+Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$ после ГТС+O_2.

После ГТС+O_2 метод ТЕМ позволил установить (Рис. 7), что на $\gamma\text{-}AI_2O_3$ Pd и Rh нет, а на поверхности $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$ обнаруживаем только Pd, с размером частиц ~3 нм. Палладий имеет эпитаксиальный контакт с церий-циркониевой подложкой и находится в металлической форме. Родий удалось обнаружить с помощью микрозондового рентгеновского анализа. Он присутствует в следовых количествах на $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$. Таким образом, под влиянием высокотемпературного старения в присутствии кислорода произошло разрушение Pd-Rh сплава и миграция металлов с $\gamma\text{-}AI_2O_3$ на $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$, где Pd стабилизировался в размере ~3 нм за счет эпитаксиального сращивания. Как и в монометаллическом $Pd/\gamma\text{-}AI_2O_3+Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$ катализаторе частицы Pd дислоцированы на выступающих частях $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$, т. е. морфология Pd и Pd-Rh

катализаторов оказывается схожей, что и определяет одинаковую активность образцов. Это возможно, если Rh диффундировал в объем $Ce_xZr_{1-x}O_{2\pm\delta}$ и перестал участвовать в каталитическом процессе

Pt-Rh катализатор. После ГТС ТЕМ обнаруживает оба металла как на γ-Al_2O_3, так и на $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ в виде сплава, с размером частиц около 10 нм После дополнительного ГТС в присутствии O_2 картина в целом сохраняется Однако произошла значительная агломерация частиц Pt-Rh сплава до размера 30–100 нм, что, очевидно, привело к потере каталитической активности Следует отметить отличие поведения Pt в данном катализаторе от рассмотренного ранее монометаллического Pt/γ-Al_2O_3+$Ce_{0\,75}Zr_{0\,25}O_{2\pm\delta}$ катализатора, где после ГТС в присутствии O_2 весь металл оказался дислоцированным на $Ce_{0\,75}Zr_{0\,25}O_{2\pm\delta}$ Очевидно, здесь, как и в Pd-Rh катализаторе, проявилось стабилизирующее влияние Rh, который, как известно, в сплаве с другими платиновыми металлами значительно снижает их летучесть

Как было обнаружено, общей для Pd-Rh и Pt-Rh катализаторов закономерностью является образование сплавов под воздействием ГТС При этом следует учесть, что Rh/γ-Al_2O_3 наносился отдельным слоем поверх Pd(Pt)/γ-Al_2O_3+$Ce_{0\,75}Zr_{0\,25}O_{2\pm\delta}$ Это позволяет предполагать перенос металлов через газовую фазу Присутствие O_2 во время старения стимулирует дальнейшую миграцию металлов с γ-Al_2O_3 на $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$, где Rh остается в сплаве с Pt, а в случае с Pd диффундирует в подложку На $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ частицы металлов, как и в монометаллических катализаторах, стабилизируются на выступающих частях поверхности, что подтверждает участие механизма миграции металлов через газовую фазу Более того, перенос Rh с γ-Al_2O_3 на $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ осуществляется из другого слоя на расстояние до нескольких десятков микрон

Считается, что в нанесенных катализаторах миграция металлов происходит преимущественно по механизму поверхностной диффузии как частиц так и атомов, т к. скорость массопереноса по механизму газовой диффузии на 1 – 2 порядка ниже В нашем же случае та, пусть незначительная, часть металла, которая перешла в газовую фазу и достигла $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$, выключается из процесса миграции в

результате срастания с ней и стабилизации на новом месте И это происходит до полной передислокации металлов

3.3 Pt-Rh катализатор в условиях TWC-процесса.

3.3.1 Испытание катализатора на моторном стенде..

Для понимания процессов, происходящих в реальных условиях, была исследована морфология Pt-Rh/γ-Al_2O_3+$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$ катализатора после ускоренного старения на моторном стенде методом термоциклирования в течение 4, 10 и 20 часов

Метод TEM позволил установить, что после 4 часов старения металлы в катализаторе уже находятся в виде сплава, частицы которого дислоцированы как на γ-Al_2O_3, где их размер составил ~10 нм, так и на $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$ со средним размером 1,5 нм С помощью рентгеновского микрозондового анализа (EDX) было установлено, что частицы сплава, расположенные на γ-Al_2O_3, имеют в своем составе Pt и Rh в атомном соотношении ≈80·20 Частицы, расположенные на $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$, обогащены Pt и содержат Rh в следовых количествах После 10 часов старения на моторном стенде картина распределения металлов в целом сохраняется Однако размер частиц Pt-Rh сплава, дислоцированных на $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ увеличился и достиг в среднем 3,5 нм, что позволяет на снимках TEM HR четко зафиксировать эпитаксиальный контакт между частицами сплава и подложкой Состав частиц, определенный методом EDX, также несколько изменился. Так на γ-Al_2O_3 зафиксирован сплав с содержанием Rh ≈10 ат %, а в частицах, дислоцированных на $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$ содержание Rh составило 10-30 ат %.

Т е можно уверенно говорить об обогащении родием частиц сплава, дислоцированных на $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ Смешанный оксид $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ входит в состав только Pt слоя Т е с увеличением времени старения до 10 часов стала заметной "дальняя" миграция Rh с γ-Al_2O_3 на $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ Обнаружено, что миграция платиновых металлов заканчивается после 20 ч термоциклирования Оба металла находятся только в виде сплава на $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$, сохраняя средний размер частиц ~3,5 нм Таким образом, 20 часов старения на моторном стенде приводят к полному перемещению Pt и Rh с γ-Al_2O_3 на $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2\pm\delta}$ Сильное взаимодействие металл-

носитель, наблюдаемое в виде эпитаксиального срастания кристаллических решеток Pt-Rh сплава и $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$, привело к стабилизации металлических частиц на новой подложке в размере ~3,5 нм Характер спектров EDX Pt-Rh сплава аналогичен полученному после 10 часов моторного старения Т е. соотношение Pt и Rh приблизительно соответствует соотношению металлов в исходном катализаторе 5 1 Таким образом, в данном случае отсутствует заметная "потеря" Rh в результате возможной диффузии в подложку, известной из литературных данных, и наблюдаемой нами на Pd-Rh катализаторе

3.3.2 Испытание катализатора на автомобиле.

Был исследован Pt-Rh катализатор, проходивший пробеговые испытания на автомобиле в течение 80000 км В ходе испытаний катализатор подвергся отравлению свинцом, содержавшимся в моторном топливе Морфологические исследования обнаружили, что Pt и Rh присутствуют в виде частиц сплава, дислоцированных на $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$, с которым образуют эпитаксиальный контакт так же, как после искусственного старения катализатора

В процессе изучения каталитических свойств отравленного свинцом катализатора было обнаружено протекание колебательных реакций конверсии моноксида углерода, углеводородов и оксидов азота (Рис 8)

При изучении возможных причин, вызывающих протекание подобных реакций, ранее в литературе не описанных, нами было высказано предположение о связи колебательных реакций в газовой фазе с фазовым состоянием и дисперсностью частиц оксидов свинца, осаждающихся на поверхности катализатора В связи с этим было детально исследовано поведение оксидов свинца в широком диапазоне температур в различных газовых средах. Рентгенофазовое изучение образцов, полученных после нагревания диоксида свинца до 654°C и последующего быстрого охлаждения а также после нагревания до 580°C и последующего выдерживания на воздухе при 400 °C показало, что в первом случае конечным продуктом является моноксид свинца (97 3 масс % α-фазы и 2 7 масс % β-фазы), а во втором – смесь моноксида свинца α-PbO (15 3 масс %) и Pb_3O_4 (84 7 масс %) С помощью электронной микроскопией этих образцов было обнаружено образование наноразмерных частиц PbO при разложении PbO_2, нагретом до 580°C

Тот факт, что после нагревания до 580°С при разложении образуется α-модификация оксида свинца, а не β-фаза, как можно было ожидать из

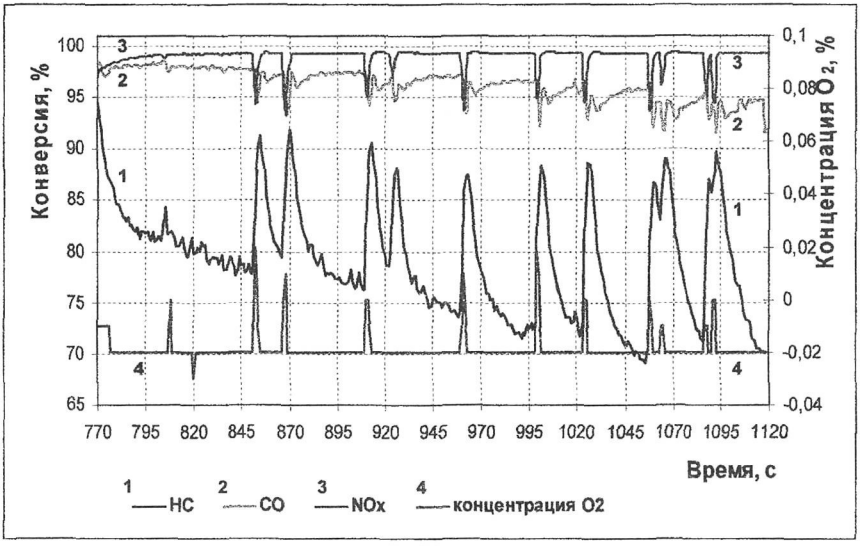


Рис 8. Колебания величины конверсии при 400 °С образца из передней част катализатора после ресурсных испытаний (отсчет времени приведен с момента достижения 400 °С).

эксперимента по изучению $\alpha \rightarrow \beta$ превращения методом ДСК, может быть связан с тем, что под действием структурного фактора произошел существенный сдвиг границ раздела фаз в область более высоких температур.

На основании анализа полученных данных можно заключить, что при определенных условиях возможно протекание циклической реакции $PbO_x \leftrightarrow PbO+(x-1)/2O_2$, направление которой определяется совокупностью температурного и размерного факторов. Периодическое образование активного кислорода изменяет конверсию конверсии монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота на катализаторе, "отравленном" свинцом.

3.4 Схема миграции платиновых металлов в бинарных катализаторах.

Pt-Rh катализатор. Процессы в миграции и формирования наноразмерных Pt и Rh в TWC-катализаторах можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 9. В исходном катализаторе высокодисперсные Pt и Rh, нанесены на γ-Al_2O_3 подложки, при этом Rh находится в окисленном состоянии, а Pt – в виде металла.

На первом этапе происходит миграция Pt и Rh по всему объему каталитического слоя. Преимущество в этом процессе имеет Pt, подвижность которой особенно возрастает в окислительной среде. В результате этой миграции происходит увеличение (до десятков нанометров) частиц металлов, базирующихся на γ-Al_2O_3, и образование Pt-Rh сплавов. Как рост размеров металлических частиц, так и образование сплавов одновременно снижают каталитическую активность и скорость дальнейшей миграции. **На втором этапе** идет более медленная миграция

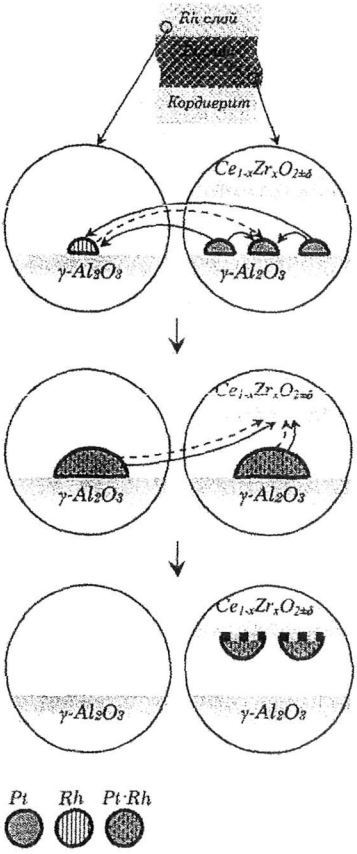
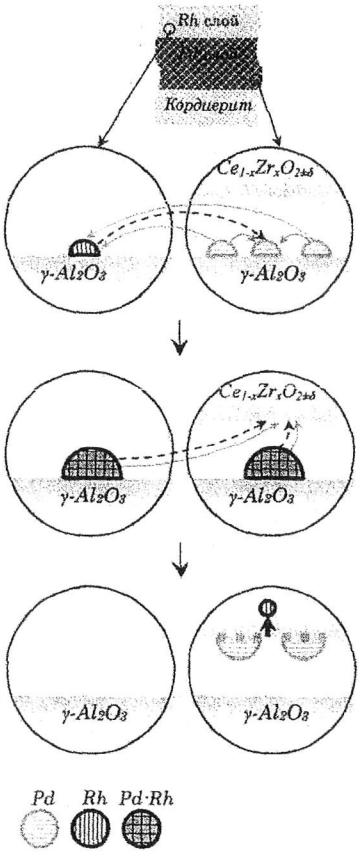


Рис. 9. Схема формирования наноразмерных Pt и Rh в высокотемпературных условиях TWC – процесса.



10. Схема формирования наноразмерных Pd и Rh в высокотемпературных условиях TWC –процесса.

Pt и Rh При попадании металлов на $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ подложку, где они конденсируются также в виде сплава, между ним и носителем возникает сильное взаимодействие, проявляющееся в виде эпитаксиального срастания кристаллических решеток Это резко затрудняет дальнейшую миграцию и стабилизирует частицы Pt-Rh сплава в размере нескольких нанометров Возможно, этот процесс можно считать проявлением эффекта "самоорганизации наночастиц"

Pd-Rh катализатор. На рис 10 дано схематичное изображение процессов миграции и формирований наноразмрных Pd и Rh В исходном состоянии высокодисперсные Pd и Rh находятся в виде оксидов на γ-Al_2O_3 подложках **Первый этап** миграции Pd и Rh аналогичен изображенному на рис 9 для Pt и Rh. Однако **на втором этапе** более медленной миграции Pd и Rh, в процессе которой металлы передислоцируются на $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$, появляется существенное отличие Здесь оксид родия диффундирует в подложку, а Pd, оставаясь в металлическом состоянии, образует с подложкой эпитаксиальный контакт. Возникновение такого сильного взаимодействия металл-носитель препятствует реокислению Pd и затрудняет его дальнейшую миграцию, стабилизируя размер Pd частиц в районе нескольких нанометров. Как и в случае с Pt-Rh катализатором это явление, вероятно можно считать проявлением эффекта "самоорганизации наночастиц"

ВЫВОДЫ

1 В результате исследования Pt, Pd, Rh катализаторов, нанесенных на подложку γ-Al_2O_3+$Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ обнаружена многостадийная миграция платиновых металлов в условиях высокотемпературной конверсии CO, NOx и углеводородов заключающаяся в их агломерации на γ-Al_2O_3 с дальнейшей миграцией на фазу $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ с образованием эпитаксиального контакта металл-подложка

2 Обнаружен эффект самоорганизации наночастиц Pt, Pd и Pt-Rh сплава на фазе $Ce_{1-x}Zr_xO_{2\pm\delta}$ в интервале 950-1050 °C, проявляющийся в диспергировании агломератов с образованием стабильных наночастиц

3 Предложена схема миграции платиновых металлов в TWC катализаторах, сочетающая поверхностную диффузию и газофазный перенос.

4 Разработана методика гидротермальной обработки TWC катализаторов, позволяющая имитировать ресурсное поведение катализаторов

5 Установлено, что конверсия CO, NOx и углеводородов на Pt-Rh катализаторе в присутствии оксидов свинца имеет колебательный характер благодаря протеканию циклической реакции $PbO_x \leftrightarrow PbO+(x-1)/2O_2$

6 С помощью химического конструирования сегрегативных каталитических слоев многофазного катализатора создан новый тип автомобильного катализатора Предложенный состав катализатора и способ его получения были реализованы в виде промышленных опытных образцов, которые при испытаниях на автомобиле продемонстрировали более высокую каталитическую активность и термостабильность, чем серийные $Pt(Pd)-Rh/\gamma-Al_2O_3+CeO_2+ZrO_2$

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Большаков А М , Денисов С П Формирование наноразмерных бинарных $Pt(Pd)-Rh/\gamma-Al_2O_3+Zr_xCe_{1-x}O_2$ катализаторов в условиях высокотемпературной конверсии CO, NOx и углеводородов // Вестник МИТХТ, 2007 т 2 № 3 с 44-48

2 Данченко Н. М , Денисов С П., Порсин А В Автомобильные катализаторы Уральского электрохимического комбината Десятилетний опыт и достижения. IV Международная конференция "Воздух 2004" Научно-технические, социальные и экономические проблемы воздушной среды // Санкт-Петербург, 9-11 июня 2004, с 223

3 Порсин А В , Денисов С. П , Данченко Н М , Аликин Е А , Смирнов М Ю , Рогов В. А , Бухтияров В И Исследование кислородной емкости оксидов состава Ce_xMyO_2 методом температурно программируемого восстановления и в реакции окисления CO VII Российская конференция "Механизмы каталитических реакций" // Санкт-Петербург, 3-8 июля 2006, т I, с 367

4 Большаков А М , Гавричев К С , Данченко Н М , Денисов С. П , Порсин А В , Большакова Л Д Колебательные реакции конверсии NOx, CO и HC в присутствии оксидов свинца на Pt-Rh катализаторе. VII Российская конференция "Механизмы каталитических реакций" // Санкт-Петербург, 3-8 июля 2006, т I, с 375

5 Данченко Н М , Денисов С П Современные российские катализаторы Перспективы развития 8 Международная автомобильная конференция "Двигатели для российских автомобилей" // Москва 31 08 2006, с 203

6. K Gavrichev, A M Bolshakov, N Danchenko, S Denisov, A Porsin. Oscillation reactions of gases conversion over binary catalyst at presence of lead oxides XII International IUPAC Conference on "High Temperature Materials Chemeistry" September 18-22 2006 Vienna Austria. O 43

7 Денисов С П , Порсин А В , Данченко Н М , Большаков А. М , Бухтияров В И , Смирнов М Ю , Зайковский В И , Каичев В В , Большакова Л Д Миграция платиновых металлов на оксидных подложках в условиях TWC-процессов XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов // Москва, 9-13 октября 2006, ч. II, с 158

8. Porsin A V , Denisov S P , Danchenko N M , Alikin E A , Smirnov M Yu , Bukhtiyarov V I Bol'shakov A M Migration of supported platinum metals in catalysts for automotive exhaust purification 3 Международная конференции "Catalysis fundamentals and application" // Новосибирск, 4-8 июля 2007, с 557

9 Порсин А В , Денисов С П , Аликин Е А , Данченко Н М , Смирнов М Ю , Бухтияров В И Миграция благородных металлов в условиях работы автомобильного катализатора Всероссийская конференция с международным участием "Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта" //Санкт-Петербург, 11-14 декабря 2007, с. 78

Дополнение к списку публикаций

1 K Gavrichev, A Bolshakov, D Kondakov, A Khoroshilov, S Denisov Thermal transformations of lead oxides // Journal of thermal analysis and calorimetry 2008, v 92 (принято к печати 31 01 08 регистр № 8590)

Сдано в печать 13.02.2008г
Формат 60x84 1/16
1,20 уч.-изд.л.
Бумага офсетная.
Тираж 100 экз. Заказ № 23

Отпечатано в типографии ФГУП ИГИ
115419, Москва, Ленинский пр-т.,29
Тел/факс: (495) 955-42-69 ; 211-26-57