

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИНАРНЫХ Pt(Pd)-Rh/ γ -Al₂O₃+Zr_xCe_{1-x}O₂ КАТАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ CO, NO_x И УГЛЕВОДОРОДОВ

*А.М. Большаков, **С.П.Денисов

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**Уральский электрохимический комбинат

Содержание статьи направлено на решение проблемы направленного синтеза веществ с заданными свойствами и создание новых функциональных материалов на их основе. Конкретная фундаментальная задача – химическое конструирование новых многофункциональных катализаторов одновременной конверсии монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота. Основная идея конструирования TWC катализатора заключается в реализации сегрегативного взаимодействия NO, CO и углеводородов с активной поверхностью γ -Al₂O₃+Zr_xCe_{1-x}O₂.

Законодательные инициативы и интенсивное развитие аналитического контроля газовой эмиссии автомобилей привели к созданию в 70-е годы замечательного химического изобретения – мобильного катализатора (TWC: three-way catalytic converter) для нейтрализации отработанных газов двигателей внутреннего сгорания. Решение задачи было настолько удачным, что позволило снизить уровень эмиссии более чем на 90%, который, несомненно, в ближайшем будущем – удастся довести до нуля. Этому достижению предшествовали фундаментальные исследования в области химии платиновых металлов, керамических материалов, гетерогенного катализа и др. Создана целая отрасль промышленности, поскольку автомобильные катализаторы востребованы на всех автомобильных заводах (рис. 1).

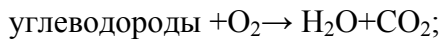
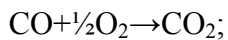
Однако задача химического конструирования новых высокоэффективных автомобильных катализаторов по-прежнему актуальна во всех экономически развитых странах. Причина этого в постоянном снижении уровня допустимой эмиссии, а также в постоянном расширении областей применения TWC. Например, дизельные двигатели представляются более перспективными, чем бензиновые. Однако оптимальный

состав такого катализатора до сих пор не найден. При использовании бензиновых двигателей эффективно применяются Pt-Rh композиции. В случае дизельных двигателей возникает странная задача для химика – необходимо восстановить оксиды азота (NO_x) в окислительной атмосфере кислорода, чего не было в случае бензинового двигателя. Существуют и другие проблемы: ресурсы платиновых (особенно Rh) металлов ограничены, необходимо снижать температуру реакций конверсии, подавлять термическую деградацию материалов (особенно с переходом на «катколлектор», т.е. близко расположенный к двигателю нейтрализатор), обеспечивать возможность «химической чистки» катализатора, не усложнять процесс регенерации платиновых металлов в отслуживших срок конверторах и т.п.

Основу современных автомобильных катализаторов составляют сотовые кордиеритовые (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), реже металлические (фехралевые) блоки с покрытием стенок каналов γ -Al₂O₃ + CeO₂, импрегнированных смесью платины и родия (~5:1). Содержание платиновых металлов в современных катализаторах колеблется в интервале 10÷20 г/фуг³ блока.

TWC-катализаторы должны обладать высокой селективностью и одновременно

стимулировать несколько различных реакций. В этом заключается их уникальная особенность. Так, например, катализатор должен промотировать реакции:



$\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
раньше, чем $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ и т.п.

В сложной многоступенчатой реакции $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{CO}_2$ очень важна стадия диссоциации NO на активном центре платинового металла. Легче всего это происходит на Rh, хуже – на Pt и Pd.

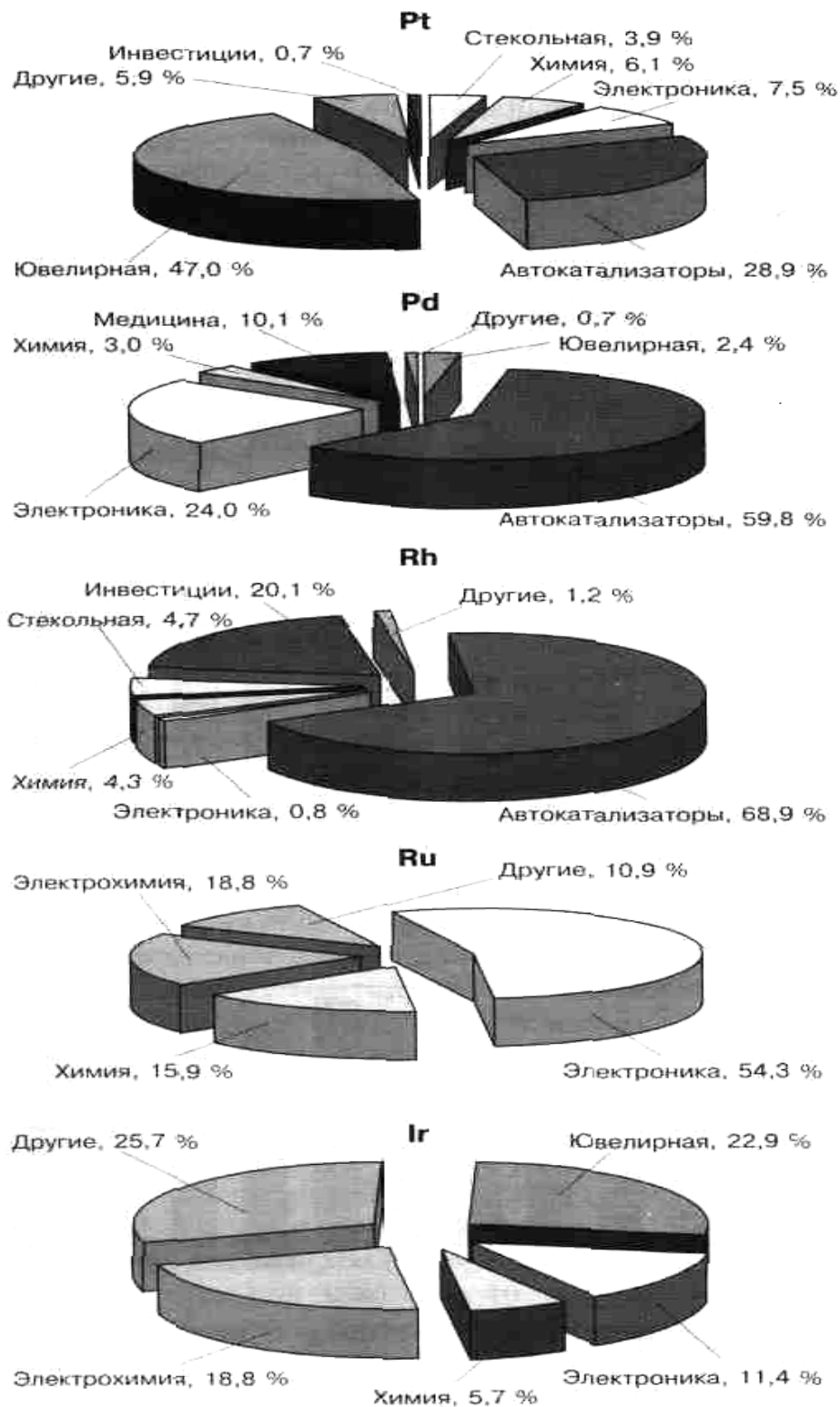


Рис.1. Структура потребления (%) металлов платиновой группы (составлено по данным Jonson Matthey).

Добавление Pt и Pd улучшает окислительную активность катализатора, но ухудшает процесс восстановления NO_x , а также приводит к образованию аммиака в случае сгорания обогащенной углеводородами топливной смеси. В сравнении с Pt и Rh палладийсодержащие катализаторы имеют более высокую термическую устойчивость и не дезактивируются даже после 700°C , что делает их весьма перспективными при использовании обогащенной кислородом атмосферы.

Как известно, активность смешанных контактов в значительной степени зависит от способа их получения. Важное значение имеют химические соединения, из которых получают катализатор. Например, использование хлоридов приводит к снижению активности катализатора. Это можно объяснить двумя факторами:

1) блокирование PdO активных центров хлорид-ионами;

2) химическое взаимодействие между хлорид-ионом и PdO, приводящее к образованию поверхностных комплексов типа $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$.

Нам представлялось [1], что одновременное протекание нескольких реакций могут стимулировать многофазные катализаторы с различными функциональными зонами. Экспериментально установлено, что использование одного платинового металла, нанесенного на керамическую подложку, мало эффективно. Подложка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без CeO_2 приводит к быстрой агломерации наноразмерного платинового металла с увеличением зерна до ~ 300 нм (рис. 2), что сопровождается почти полной потерей активности. Однако некоторые катионы (Mn^{2+} , Ni^{2+}) имеют ионные радиусы меньше, чем у Pd (0.8 \AA), поэтому они способны мигрировать в структуру PdO, образуя твердый раствор, который более устойчив к спеканию.

Классическая композиция – Pt-Rh эффективна, но обладает недостаточной термостабильностью. Принято считать, что на Rh происходит восстановление NO_x , а Pt окисляет CO и углеводороды.

Однако наши данные показывают, что особенностью этого бинарного катализатора является эпитаксиальное сращивание с подложкой, чего не наблюдается в случае монометаллического катализатора.

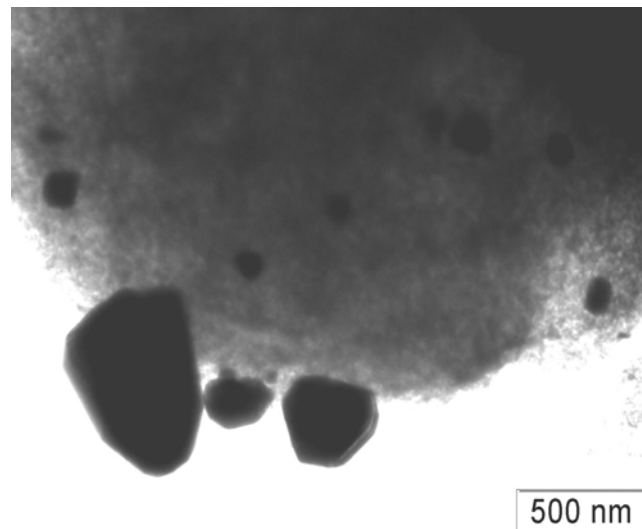
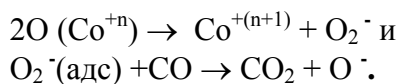


Рис. 2. Микрофотография агломерации наноразмерной платины на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

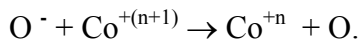
Устойчивое «закрепление» каталитических центров и сохранение активности при температурах выше 1000°C возможно на подложке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$. Кроме того, подобные системы позволяют изменить пути реакции: возможен спилловер кислорода, возникают реверсивные реакции с обратимо меняющимся фазовым составом. Остается добавить, что развитие способов получения бинарных катализаторов, в том числе для автомобильной промышленности, это развитие нанотехнологии новых материалов. Хорошо известно, что для бинарных катализаторов характерен синергизм многих свойств, заключающийся в сверхаддитивном увеличении активности. В этом мы убедились, изучая продукты термического разложения бинарных комплексов состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_4]$ ($\text{M}=\text{Pt}$ и Pd). Было интересно наблюдать реокисление поверхности палладия, заключающееся в миграции кислорода с Pd на Co. Это многостадийный процесс: сначала

$$\text{O}(\text{Pd}) + \text{Co}^{+n} \rightarrow \text{O}(\text{Co}^{+n}) + \text{Pd},$$

а затем происходит генерация радикалов кислорода:



В свою очередь, кислород восстанавливает ионы кобальта:



Поверхностные радикалы кислорода обладают исключительно высокой реакционной способностью. В этом случае реализуется схема многоцентрового катализа на термически стабильных наноразмерных центрах.

Еще одной особенностью ТWC катализаторов является постоянное изменение среды, в которой они находятся: с окислительной на восстановительную и обратно. Это приводит к осцилляции как фазового состава, так и химического состояния катализатора и подложки. Поэтому важно подобрать такой состав катализатора, чтобы не происходило образования устойчивой каталитически неактивной фазы, т.к. это необратимо приводит к деградации катализатора. В связи с этим, идет поиск эффективных промоторов, приводящих к синергизму.

Температура катализатора, упакованного в металлический корпус конвертора, может подниматься выше 1000°C , при этом CeO_2 спекается, что приводит к дезактивации катализатора. Включение ZrO_2 в решетку CeO_2 , приводит к образованию Ce-Zr смешанных оксидов. В этом случае церий почти не спекается, что повышает подвижность кислорода в объеме [2-5]. Это дает основание считать $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ многообещающим каталитическим материалом в современных ТWC, позволяющим повышать термическую стабильность и аккумулялировать подвижный кислород. Следует упомянуть о так называемом феномене оксида церия: для Pt и Pd (в отличие от Rh): установлено образование фаз CePt_5 и CePd . Последняя изоструктурна металлическому палладию. Поэтому следует ожидать стабилизации на поверхности $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ металлических Pt и Pd, но не родия. Родий должен мигрировать в объем оксидной решетки, по пути окисляясь до Rh_2O_3 . Возможно, это одна из трагических причин

термической деградации Pt-Rh и Pt-Pd-Rh катализаторов.

Известно, что платина, нанесенная на алюминий, замедляет образование Pd и PdO кристаллитов. В биметаллических системах Pt и Pd одновременно восстанавливаются, вероятно, Pd катализирует восстановление Pt. Pt^{2+} более чувствительна к окислению и восстановлению, чем Pt^0 . Следует отметить, что концентрация Pt^{2+} , обусловлена не только атмосферой, но и подложкой. Другими словами, баланс Pt^{2+}/Pt обеспечивается окружением, например, балансом $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Есть основания предполагать легкую миграцию слоя PtO с металлической платины. Таким образом, окисление платиновых металлов стимулирует их миграцию по подложке.

Фазовая стабильность в Pd/PdO системе изменяется как функция температуры и парциального давления кислорода. Низкое давление и высокая температура приводит к фазе металлического палладия. На воздухе при нагревании быстро происходит фазовый переход $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$ в области $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Изучение взаимодействия палладия и кислорода показало существование следующих фаз на поверхности подложки из оксида алюминия: $\text{PdO}_x\text{--Pd}$; PdO и металлического Pd. Оксид палладия (PdO), нанесенный на чистый оксид алюминия, как показано, разлагается в две стадии до металлического палладия в области 800°C . Реокисление металлического Pd до PdO и PdO_x происходит очень медленно при температуре $550\text{--}650^\circ\text{C}$. В этой области температур PdO становится термодинамически наиболее стабильной фазой. Заметим, что при окислении углеводородов PdO более активен, чем Pd^0 . Нагревание выше 800°C превращает PdO_x и PdO в металлический Pd, но при охлаждении снова образуются фазы PdO/ Al_2O_3 и $\text{PdO}_x\text{--Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Итак, имеется окно в несколько сотен градусов, когда катализатор может быть в формах Pd металлический и PdO.

Интересно влияние степени окисления палладия: находясь в более высокой степени окисления он легче

агломерируется.

Изучение стабилизации оксида родия на подложке оксида алюминия показало существование нескольких термодинамически стабильных оксидов родия в области температуры 500–1050°C. Старение на воздухе ниже 650°C приводит к образованию высокодисперсного оксида родия(IV), RhO_2 , и выше 650°C – больших частиц Rh_2O_3 , наблюдаемых вместе с маленькими частицами RhO_2 . Низкая термическая стабильность и каталитическая активность родия в окислительных условиях приводит к взаимодействию Rh с подложкой из оксида алюминия и к миграции родия в объем керамики при высокой температуре [6].

Исследования Pt(Pd)-Rh/ γ - Al_2O_3 + $Zr_xCe_{1-x}O_2$ проводились методами РФЭС и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с использованием рентгеновского микроанализа (EDX) с локальностью микрозондовых измерений до 10 нм. Каталитическая активность оценивалась на безмоторном газоаналитическом стенде.

В результате исследования показано, что в процессе работы катализаторов в реальных условиях платина и родий, даже нанесенные раздельными слоями на вторичном носителе, образуют сплавы друг с другом. При этом большая часть образующегося сплава переходит с Al_2O_3 на $Ce_xZr_{1-x}O_2$, на котором стабилизируется в результате сильного взаимодействия металл-носитель с образованием эпитаксиального контакта (рис. 3).

Данные изменения происходят достаточно быстро – в течение первых часов старения на моторном стенде. При

дальнейшем старении заметных изменений не происходит, что согласуется с результатами оценки каталитической активности в условиях TWC-процесса. В палладий-родиевых катализаторах образование сплава не обнаружено, что, вероятно, обусловлено достаточно легкой окисляемостью палладия, который, как и платина, мигрирует с Al_2O_3 на $Zr_xCe_{1-x}O_2$, где стабилизируется в результате эпитаксиального сращивания.

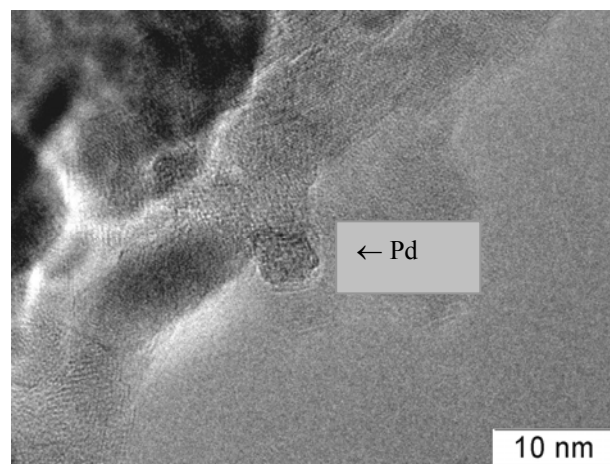


Рис.3. Микрофотография Pd-Rh/ Al_2O_3 + CeO_2 + ZrO_2 . После «старения» на поверхности крупноблочных частиц CeO_2 - ZrO_2 .

Разработанные подходы химического конструирования позволили нам получить новый тип низкотемпературного конвертора NO_x , CO и углеводородов для современных автомобилей.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президиума РАН (раздел «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов») № 8П24 и РФФИ № 06-03-08205.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Большаков А.М. // Сборник «Современные проблемы общей и неорганической химии». – М: Химия, 2004. – с.127.
2. Martí'nez-Arias A., Ferná'ndez-García M., Hungri'a A.B., Iglesias-Juez A., Duncan K., Smith, R., Anderson J.A., Conesa J.C., Soria J. // J. catal. – 2001. – P.238.
3. Vlaic G., Fornasiero P., Geremia S., Kas'par J., Graziani M. // J.catal. – 1997. – P. 386.
4. Vlaic G., Monte R.D., Fornasiero P., Fonda E., Kas'par J., Graziani M. // J. catal. – 1999. – P. 378.
5. Burroughs P., Hamnett A., Orchard A.F., Thornton G. // J. Chem. Soc. – 1976. – P. 1686.
6. Suhonen S., Valden M., Hietikko M., Laitinen R., Savima A., Harkonen M. // Appl. catal. A gen. – 2001. – P. 151.