

Синтез дисперсных мезопористых порошков твердого раствора $\text{Zr}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{O}_2$ для носителей катализаторов конверсии метана в синтез-газ

Л. В. Морозова, И. А. Дроздова

Методом совместного осаждения в нейтральной ($\text{pH} = 7$) и слабощелочной ($\text{pH} = 9$) среде под воздействием ультразвука получены ксерогели в системе 0,88 мол.% ZrO_2 – 0,12 мол.% CeO_2 с размером агломератов 70 – 230 нм. Показано, что совместное осаждение гидроксидов циркония и церия при $\text{pH} = 9$ с использованием УЗ-обработки способствует формированию первичных кристаллических частиц в ксерогеле, размер которых составляет ~ 5 нм, тогда как ксерогель, синтезированный в нейтральной среде состоит исключительно из рентгеноаморфной фазы. Выявлено влияние pH -осаждения на процессы дегидратации ксерогелей и кристаллизацию твердого раствора на основе диоксида циркония метастабильной псевдокубической модификации ($\text{c}'\text{-ZrO}_2$). Установлено, что в интервале температур 500 – 800 °С происходит фазовый переход $\text{c}'\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{t-ZrO}_2$, размер кристаллитов образовавшихся твердых растворов составляет 8 и 11 нм. Методом низкотемпературной адсорбции азота исследованы дисперсионные свойства и характеристики поровой структуры порошков твердого раствора $\text{Zr}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{O}_2$. Определено, что площадь удельной поверхности образцов t-ZrO_2 , полученных после обжига при 800 °С, составляет 117 и 178 $\text{m}^2/\text{г}$, общий объем пор достигает 0,300 – 0,325 $\text{см}^3/\text{г}$, распределение пор по размерам является мономодальным и лежит в интервале 2 – 8 нм. Изучено влияние термического старения при температуре 800 °С (40 ч) на структуру и дисперсность порошков твердого раствора t-ZrO_2 .

Ключевые слова: совместное осаждение, ультразвуковая обработка, твердые растворы на основе ZrO_2 , нанокристаллические порошки, мезопоры, носитель катализатора.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-6-73-83

Введение

Исследования реакции окисления одного из главных компонентов природного газа, метана, очень актуальны на сегодняшний день, поскольку природный газ рассматривается как основной источник энергетического сырья. Наиболее перспективным способом осуществления конверсии метана в синтез-газ является сочетание процесса паровой конверсии метана, описываемой уравнениями: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ и углекислотной конверсии метана при замене части пара на CO_2 : $2 \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ [1]. Однако, параллельно с этими процессами происходят реакции коксообразования: $2 \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ или $\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$. Отложение углерода на поверхности катализатора может приводить к блокированию активных центров и уменьшению каталитической активности, вплоть до полной де-

активации катализатора. Наиболее эффективным решением проблемы коксообразования является создание каталитической системы, в которой процесс образования углерода и процесс его удаления с активной фазы (например, металлы платиновой группы) кинетически равнозначны. Осуществить это возможно путем замены классической каталитической подложки на основе оксида алюминия более эффективной каталитической подложкой, облегчающей доступ атомов кислорода к атомам углерода, образовавшихся на частицах активной фазы. В качестве такой подложки может быть использован стабилизированный диоксид циркония, обладающий более высокими прочностными качествами и способный принимать участие в процессе передачи атомов кислорода на границе подложка – активная фаза. Также в настоящее время рассматривают и другие подходы, позволяющие минимизировать процесс коксообразования, например,

регулирование размера частиц активной фазы, дисперсных и пористых характеристик носителя [2].

При атмосферном давлении и стехиометрическом соотношении исходных компонентов на активных катализаторах конверсия метана протекает вплоть до достижения термодинамического равновесия. Константа равновесия равна 1 при 780 °С, при 800 °С равновесная степень превращения достигает 90 – 92 %. В работе [3], указано на возможность снижения температуры каталитической конверсии метана за счет применения носителей катализаторов на основе ZrO_2 , подчеркивая при этом, что роль носителя катализатора заключается в предотвращении агломерации или спекания каталитического компонента (металла), это в свою очередь позволяет поддерживать высокую площадь контакта активного вещества и реагентов.

В последнее десятилетие все чаще основным компонентом каталитических систем для конверсии метана в синтез-газ являются металлы VIII группы (Fe, Co, Ni) на носителях из диоксида циркония [4 – 6]. Основные требования, предъявляемые к носителям активной фазы в каталитических процессах: химическая инертность, механическая прочность, термическая стабильность, высокая теплопроводность и относительная дешевизна материала. Одним из главных критериев при выборе материала для носителя катализатора является возможность сформировать в нем пористую структуру с заданными параметрами: площадь удельной поверхности $\geq 100 \text{ м}^2/\text{г}$, наличие мезопор, объем которых более $0,20 \text{ см}^3/\text{г}$ и мономодальное распределение пор по размерам.

При создании носителей каталитических систем для конверсии метана в синтез-газ наибольший интерес представляет низкотемпературная фаза стабилизированного диоксида циркония в тетрагональной модификации ($t\text{-}ZrO_2$), так как обладает достаточно развитой поверхностью. Как правило, в качестве стабилизирующей добавки для ZrO_2 используют оксид иттрия, но целесообразно также рассмотреть и SeO_2 , поскольку ионы церия обладают уникальной способностью аккумулировать и высвобождать кислород в кристаллической решетке диоксида церия в результате превращения $Se^{4+} \leftrightarrow Se^{3+}$, облегчая при этом перенос O^{2-} ионов [7], что позволит повысить скорость окисления углеродистых отложений и положительно повлияет на каталитическую активность всей системы.

Условия существования метастабильных структур стабилизированного ZrO_2 , их дисперсные характеристики и параметры микрострукту-

ры закладываются в процессе синтеза, поэтому разработка эффективных методик получения высокодисперсных композиций на основе диоксида циркония, позволяющих учитывать химическую предысторию синтезируемых оксидных порошков, является важной задачей при создании каталитических систем. Правильно подобранные условия синтеза дадут возможность влиять на формирование фаз и их структурные особенности, дисперсность и пористость порошков-прекурсоров, что в дальнейшем даст возможность создать оптимальный по свойствам носитель катализатора.

Большие перспективы для разработки катализаторов с заданными свойствами открывают новые способы их приготовления, например, в работе [3] обнаружено сильное влияние способа приготовления носителя (ZrO_2) на активность и стабильность Ni-катализатора. Наиболее востребованным методом получения оксидных систем является метод совместного осаждения гидроксидов, который обеспечивает хорошую композиционную однородность и достаточно высокую удельную поверхность синтезируемого продукта, не требуя при этом использования специального оборудования и дорогостоящих реактивов. Расширить возможности метода совместного осаждения и снизить степень агломерации осадка позволяет применение дополнительных физико-химических воздействий на полученный осадок, например, ультразвуковой или криохимической обработки [8].

Цель работы — исследование условий синтеза метастабильного твердого раствора $Zr_{0,88}Se_{0,12}O_2$ тетрагональной модификации и получение дисперсных мезопористых порошков для носителей катализаторов.

Экспериментальная часть

Методы исследования

Седиментационный анализ (лазерный анализатор Horiba LB-550) применяли для измерения размеров агломератов частиц в порошках (D_a). Погрешность измерения D_a составляла от 10 до 30 нм в зависимости от дисперсности порошков.

Рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр D8-Advance фирмы Bruker, CuK_α -излучение) использовали для определения фазового состава и размера кристаллитов порошков. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью международной базы данных ICDD-2006. По формуле Селякова – Шеррера: $d_k = k\lambda/(\beta \cos\theta)$ рассчитан средний размер кристаллита (d_k) [9]. При расчете

величины погрешности размеров кристаллитов учитывали точность юстировки дифрактометра, точность определения интенсивности и полуширины дифракционных линий. Погрешность вычисления d_k составляла $\pm 1,5 - 3,0$ нм в зависимости от величины среднего размера кристаллитов.

Термогравиметрический анализ (ТГА, дериватограф Q-1000 фирмы MOM) осуществляли в политермическом режиме (нагрев на воздухе до 900°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) для изучения процессов термализации ксерогелей.

Метод электронной микроскопии (электронный микроскоп ЭМ-125 с $U_{\text{уск}} = 75$ кВ) использовали для исследования микроструктуры порошков.

Метод низкотемпературной адсорбции азота (анализатор сорбции газа Quanta Chrome Nova 4200e) применяли для определения дисперсных и пористых свойств порошков. Перед измерениями порошки дегазировали в сушильном отделении при 40°C в течение 5 ч. На основании полученных данных рассчитана площадь удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) образцов с использованием многоточечного метода Брюнауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). Относительная погрешность определения $S_{\text{уд}}$ составляла 4 %. Удельный объем пор (V) определен по предельному заполнению ($P/P_0 = 0,99$), относительная погрешность при этом составляла 6 %. Расчет порометрического объема и распределения пор по размерам в порошках осуществляли по десорбционной ветви изотермы по методу Баррета – Джойнера – Халенды (Barrett – Joynner – Halenda — BJH) [10]. Тип поровой структуры и форма пор порошков были определены путем анализа вида полученных для них изотерм адсорбции – десорбции и формы петель капиллярно-конденсационного гистерезиса согласно международной классификации IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry — Международный союз теоретической и прикладной химии) [11].

Термическую обработку для получения порошков с заданной кристаллической структурой выполняли на воздухе в интервале температур $100 - 900^\circ\text{C}$ (электрическая печь фирмы Naberterm). Погрешность в определении температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$.

Синтез порошков метастабильного твердого раствора $\text{Zr}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{O}_2$

В качестве исходных реагентов для синтеза выбраны азотнокислые соли циркония и церия: $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (марка “ч.д.а”) и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марка “ч.д.а”), из которых готовили разбавленные

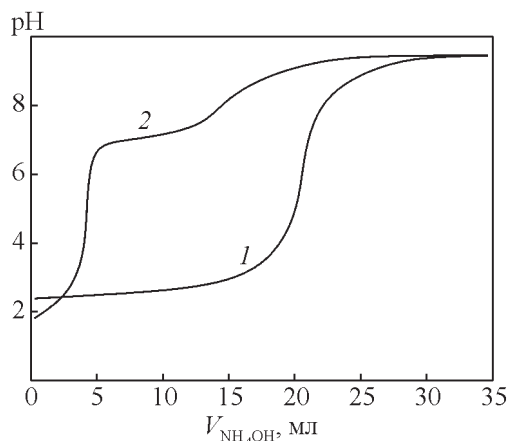


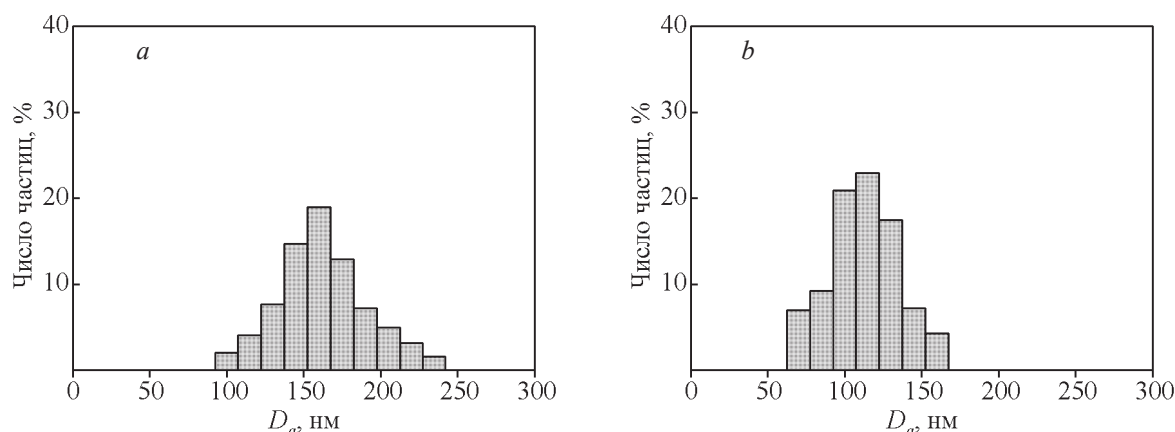
Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования азотнокислых растворов циркония (1) и церия (2) раствором NH_4OH .

Fig. 1. The potentiometric titration curves for the zirconium (1) and cerium (2) nitric acid solutions by NH_4OH .

растворы азотнокислых солей с концентрацией $\sim 0,2$ М. Для осаждения использовали водный раствор аммиака (марка “х.ч”) концентрацией ~ 1 М, при более высокой концентрации NH_4OH происходит значительное укрупнение частиц осадка, что связано с протеканием процесса коагуляции [12]. Предварительно методом потенциометрического титрования были определены pH-осаждения индивидуальных гидроксидов циркония и церия (рН-метр —150 М), установлено, что $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ осаждается при $\text{pH} = 2,4$, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ — при $\text{pH} = 7$ (рис. 1).

Для получения тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония выбран состав 88 мол. % ZrO_2 — 12 мол. % CeO_2 ($\text{Zr}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{O}_2$), поскольку данное соотношения оксидов, согласно диаграмме фазовых соотношений в системе $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ [13], обеспечивает стабилизацию тетрагональной модификации ZrO_2 при низких температурах.

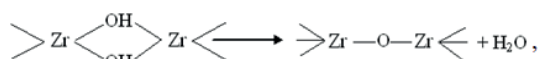
Гидроксиды циркония и церия осаждаются в различных интервалах pH, поэтому для гомогенного распределения гидроксидов в осадке использован метод совместного осаждения гидроксидов (вливание растворов солей в осадитель), который осуществляли непосредственно под воздействием ультразвука (УЗ-ванна “Сапфир”, частота 35 кГц). В процессе УЗ-обработки образовавшиеся кавитационные пузырьки взрываются, при этом выделяемая энергия расходуется на разрушение агломератов осадка, что способствует увеличению

Рис. 2. Распределение частиц по размерам в ксерогелях: *a* — ZrCe-1, *b* — ZrCe-2.Fig. 2. Distribution of particle size in xerogels: *a* — ZrCe-1, *b* — ZrCe-2.

дисперсности синтезируемого продукта и уменьшению интервала распределения его частиц по размерам [14]. Также возможно диспергирование осадка за счет соударений частиц при их беспорядочном движении под действием УЗ.

Учитывая данные потенциометрического титрования азотнокислых растворов циркония и церия (рис. 1), осаждение проводили в нейтральной (pH = 7) и слабо щелочной (pH = 9) среде, требуемое значение pH поддерживали раствором хлористого аммония (NH₄Cl). Скорость осаждения составляла $V_{\text{ос}} = 0,02 \text{ см}^3/\text{с}$. Продолжительность процесса осаждения под воздействием УЗ не превышала 30 мин. Синтезируемые порошки обозначены следующим образом: ZrCe-1 (pH = 7) и ZrCe-2 (pH = 9).

Необходимо учитывать, что для гидроксида циркония, основного компонента осадков, характерна реакция полимеризации, протекающая с образованием тетрамерных гидроксильных комплексов $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}$ [15]. При длительном хранении таких соединений в результате оксоляции связей происходит превращение оловых мостиков, образованных OH-группами, в более устойчивые оксоомостики, образованные ионами кислорода:

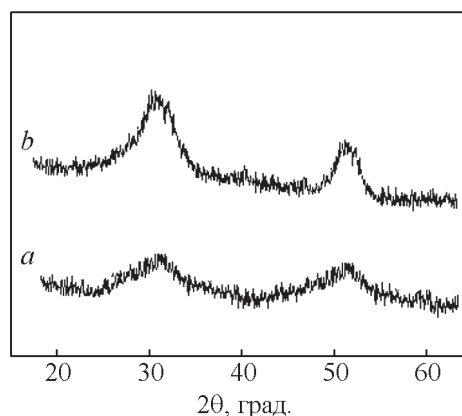


данный процесс способствует образованию “жестких” агломератов, приводящих к снижению реакционной активности соединения и уменьшению его дисперсности. В связи с этим, время нахождения осадков в маточном растворе должно быть минимальным, чтобы избежать данного процесса.

Отфильтрованные осадки термообработывали при 150 °С (сушильный шкаф SNOL58–350), в результате чего образовывались ксерогели.

Результаты и обсуждение

Полученные ксерогели, по данным седиментационного анализа (рис. 2), представляют собой агломераты, размер которых не превышает 250 нм. Следует отметить, что дисперсность ксерогеля, синтезированного при pH = 9, несколько выше, чем для ксерогеля синтезированного при pH = 7: 100 – 230 нм (ZrCe-1) и 70 – 170 нм (ZrCe-2). По результатам РФА (рис. 3), ксерогель ZrCe-1 имеет рентгеноаморфную структуру (размытые дифракционные максимумы в интервале $2\theta = 20 - 60$ град.),

Рис. 3. Дифрактограммы ксерогелей: *a* — ZrCe-1, *b* — ZrCe-2.Fig. 3. The X-ray diffraction of xerogels: *a* — ZrCe-1, *b* — ZrCe-2.

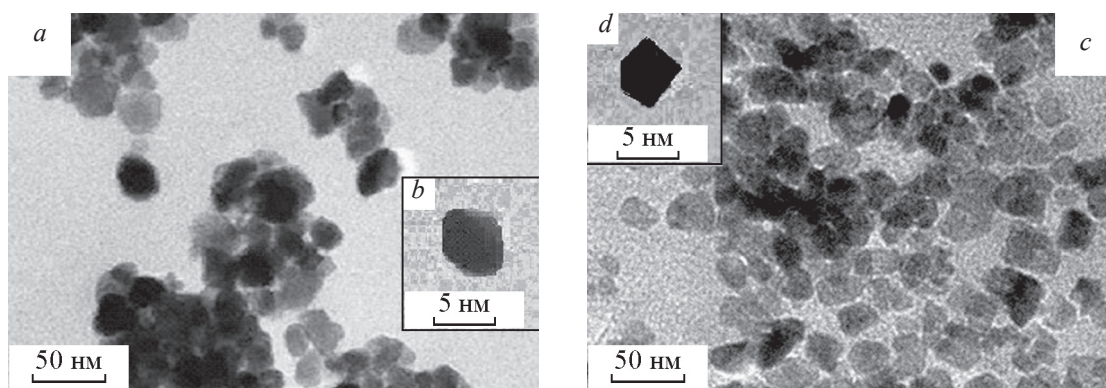


Рис. 4. Электронные микрофотографии ксерогелей: *a, b* — ZrCe-1, *c, d* — ZrCe-2 (*a, c* — общий вид ксерогеля, *b, d* — частица ксерогеля).

Fig. 4. TEM image of xerogels: *a, b* — ZrCe-1, *c, d* — ZrCe-2 (*a, c* — general view of xerogel, *b, d* — xerogel particle).

тогда как ксерогель ZrCe-2 образовавшийся при соосаждении в слабощелочной среде ($\text{pH} = 9$), представляет собой смесь рентгеноаморфного вещества и дисперсной кристаллической фазы, о наличие которой свидетельствуют широкие дифракционные максимумы в диапазоне $2\theta \sim 30$ и 50 град.

Для определения фактических размеров первичных частиц ксерогелей и их агломератов в системе $0,88 \text{ мол. \% ZrO}_2 - 0,12 \text{ мол. \% CeO}_2$ использовали метод электронной микроскопии (рис. 4). Микрофотографии показывают высокую дисперсность частиц ксерогелей и подтверждают результаты седиментационного анализа (рис. 2), что размеры агломератов в ксерогелях ZrCe-1 и ZrCe-2 не превышает 250 нм . Частицы ксерогеля, полученного в нейтральной среде, скомпонованы достаточно плотно (рис. 4*a*), тогда как ксерогель, полученный при $\text{pH} = 9$ (рис. 4*c*), имеет “рыхлую” структуру и состоит из агрегатов с развитой по-

верхностью, сформированных из монодисперсных частиц. Очевидно, увеличение pH в сторону щелочной среды способствует повышению гомогенности ксерогеля на основе диоксида циркония, что согласуется с результатами работы [16]. С помощью данного метода также выявлено, что в ксерогеле ZrCe-2 присутствуют первичные кристаллические частицы с четкими геометрическими границами, размер которых составляет $\sim 5 \text{ нм}$ (рис. 4*d*). В случае ксерогеля ZrCe-1 первичные частицы имеют округлую форму с размером $\sim 7 - 8 \text{ нм}$ (рис. 4*b*).

Методом ТГА изучено термическое разложение ксерогелей, установлены некоторые различия в процессах их термолиза. Для ксерогеля ZrCe-1 на кривой ДТА (рис. 5*a*), регистрируется двухступенчатый эндотермический эффект в диапазонах температур $130 - 170$ и $180 - 230$ $^{\circ}\text{C}$, соответствующий удалению адсорбционной и кристаллизационной воды. Процесс дегидратации ксерогеля ZrCe-2 ха-

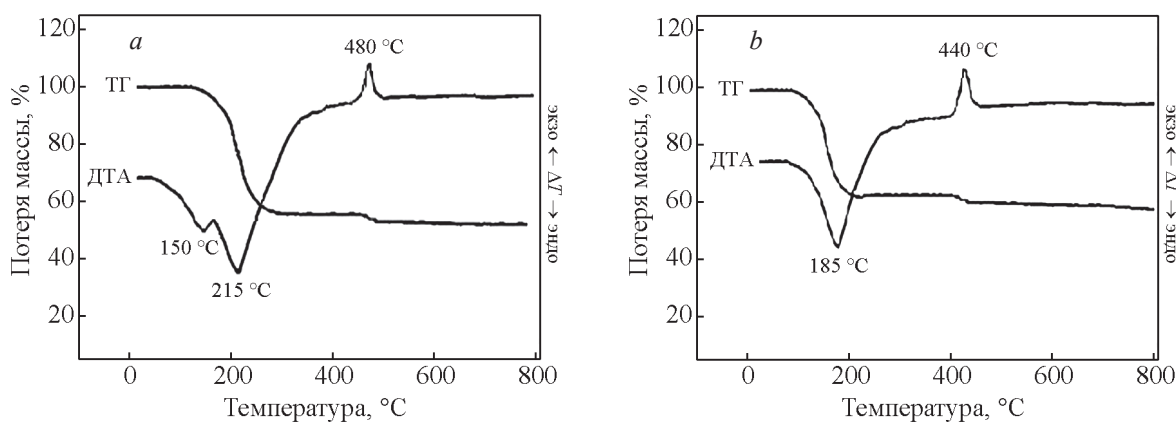


Рис. 5. Термограммы ксерогелей: *a* — ZrCe-1, *b* — ZrCe-2.

Fig. 5. The thermograms of xerogels: *a* — ZrCe-1, *b* — ZrCe-2.

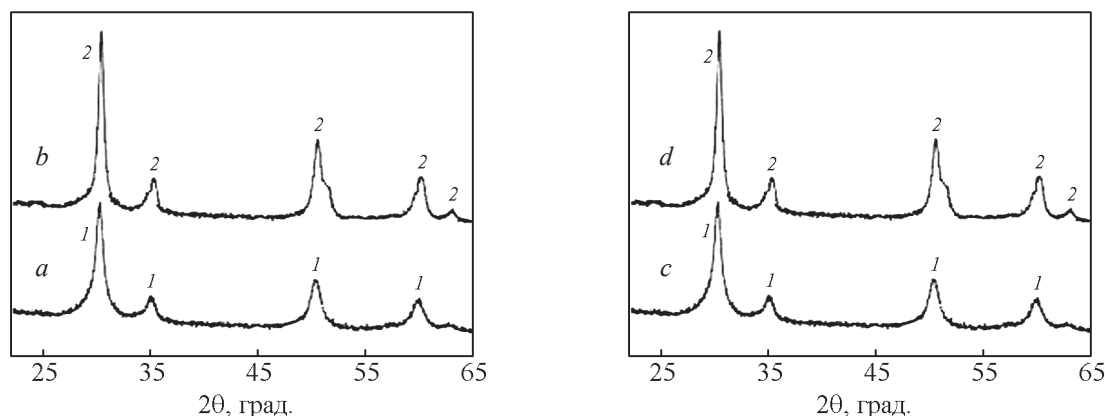


Рис. 6. Дифрактограммы порошков твердого раствора $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$ после термообработки ксерогелей: *a* — ZrCe-1, 500 °C, *c* — ZrCe-2, 500 °C, *b* — ZrCe-1, 800 °C, *d* — ZrCe-2, 800 °C. Обозначения: 1 — твердый раствор c' - ZrO_2 , 2 — твердый раствор t - ZrO_2 .

Fig. 6. The X-ray diffraction of the powders solid solution $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$ after heat treatment of xerogels: *a* — ZrCe-1, 500 °C, *c* — ZrCe-2, 500 °C, *b* — ZrCe-1, 800 °C, *d* — ZrCe-2, 800 °C. Designations: 1 — solid solution c' - ZrO_2 , 2 — solid solution t - ZrO_2 .

рактируется лишь одним эндо-эффектом в интервале температур 170 – 210 °C (рис. 5*b*). Очевидно, что использование осадителя с более низкой основностью (pH = 7) приводит к формированию ксерогеля с гидратной оболочкой, содержащей компоненты, уход которых происходит в два этапа и при более высокой температуре. Также следует отметить, что кривые ТГ на рис. 5 свидетельствуют о не равном содержании водной составляющей в ксерогелях, так для ZrCe-1 потеря массы происходит на 42 % в диапазоне температур 100 – 230 °C, а для ZrCe-2 — на 37 %, то есть варьируя pH-осаждения при синтезе ксерогелей можно регулировать содержание водной компоненты в гидратной оболочке гидроксидов. Повышение температуры до 420 – 520 °C приводит к появлению на кривых ДТА экзотермических эффектов соответствующих, по результатам РФА, кристаллизации метастабильного твердого раствора на основе диоксида циркония в псевдокубической структуре c' - ZrO_2 (рис. 6*a*, 6*c*). Для ксерогеля ZrCe-1 температура образования фазы c' - ZrO_2 составляет 480 °C, а для ксерогеля ZrCe-2 — 440 °C, поэтому можно констатировать, что при совместном осаждении гидроксидов в слабощелочной среде (pH = 9) кристаллизация твердого раствора $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$ протекает более активно. Размер кристаллитов твердых растворов c' - ZrO_2 для ксерогелей ZrCe-1 и ZrCe-2 после обжига при 500 °C составляет 7 и 5 нм соответственно, то есть увеличение pH-осаждения приводит к незначительному уменьшению размеров кристаллитов

метастабильного псевдокубического твердого раствора $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$, образующегося при термическом разложении ксерогелей.

В интервале температур 500 – 800 °C наблюдается фазовый переход твердых растворов c' - ZrO_2 в тетрагональную модификацию (t - ZrO_2), о чем свидетельствует расщепление дифракционных максимумов в областях $2\theta = 34 - 36$ и $50 - 51$ град. (рис. 6*b*, 6*d*). Средний размер кристаллитов тетрагонального твердого раствора $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$ — 11 нм (ZrCe-1) и 8 нм (ZrCe-2). Также рассчитана степень тетрагональности t - ZrO_2 (соотношение параметров кристаллической решетки, c/a) после обжига при 800 °C, следует отметить, что используемая технология синтеза позволила получить нанокристаллические порошки на основе t - ZrO_2 с высоким значением c/a (более 1,4), это даст возможность в дальнейшем снизить или полностью исключить эффект низкотемпературного старения порошков на основе диоксида циркония во влажных средах, а также сделает структуру твердого раствора t - ZrO_2 более термически устойчивой [17, 18].

Одними из важнейших характеристик каталитических систем являются удельная поверхность и пористость, определяющие площадь контакта с потоком реагентов и особенности их адсорбции. В целях определения указанных свойств, порошки твердых растворов составов ZrCe-1 и ZrCe-2 исследовали методом БЭТ. На рис. 7 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции – десор-

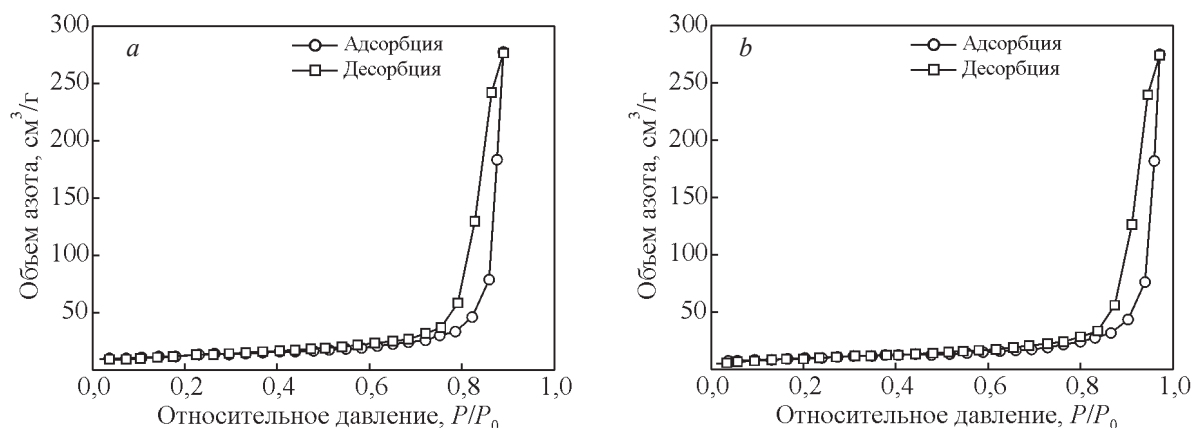


Рис. 7. Изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота порошков порошков тетрагонального твердого раствора $Zr_{0,88}Ce_{0,12}O_2$ (800 °C): *a* — ZrCe-1, *b* — ZrCe-2.

Fig. 7. The isotherms of low-temperature adsorption – desorption of nitrogen the powders of tetra-gonal solid solution $Zr_{0,88}Ce_{0,12}O_2$ (800 °C): *a* — ZrCe-1, *b* — ZrCe-2.

бции азота порошков ZrCe-1 и ZrCe-2 после термообработки при 800 °C, поскольку именно эта температура является рабочей для носителей катализаторов в процессе конверсии метана в синтез-газ. Сорбционный процесс сопровождается капиллярно-конденсационным гистерезисом, при этом начало процесса конденсации адсорбата для порошка ZrCe-1 происходит при $P/P_0 = 0,60$, а для ZrCe-2 — $P/P_0 = 0,70$. Данный факт свидетельствует о том, что размер пор в порошке ZrCe-2 меньше, чем в порошке ZrCe-1, что подтверждается данными, приведенными в табл. 1. Тип петли гистерезиса изотерм адсорбции – десорбции связан с геометрией пористой структуры адсорбента, взаимосвязь профиля гистерезиса и вида пористой структуры веществ описана в работе [10]. Форма изотерм

для порошков ZrCe-1 и ZrCe-2 соответствует IV типу (по классификации IUPAC) — изотермы с четко выраженной капиллярной конденсацией, что характерно для мезопористых материалов с размером пор от 2 до 50 нм [11]. Профили петель гистерезиса для порошков ZrCe-1 и ZrCe-2, имеют практически симметричные кривые адсорбции и десорбции, что соответствует капиллярной конденсации и десорбции в открытых цилиндрических порах (тип H1 по IUPAC).

Пористая структура порошков ZrCe-1 и ZrCe-2 характеризуется мономодальным распределением пор по размерам, на это указывает наличие одного максимума на рис. 8. Наиболее однородно мезопористым является порошок ZrCe-2, для которого максимум на кривой распределения лежит в узком

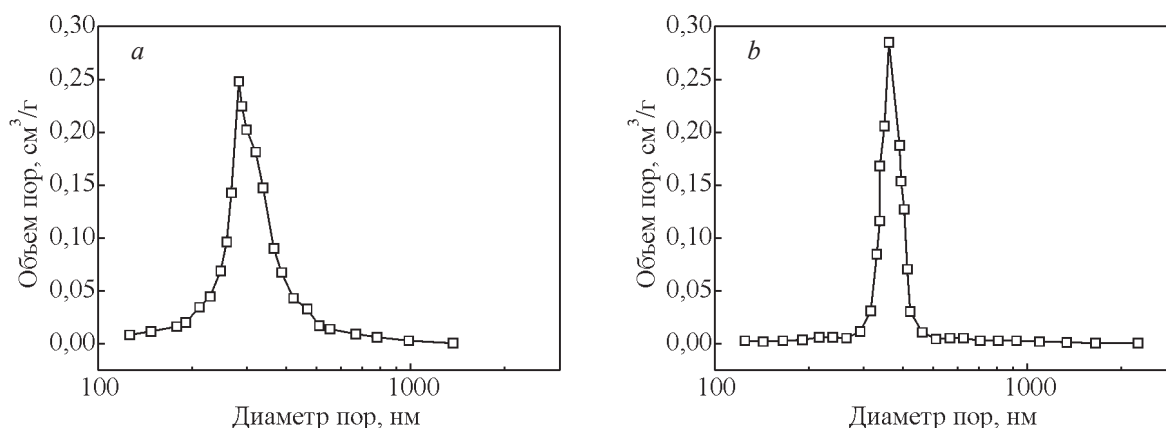
Таблица 1

Свойства порошков твердого раствора $Zr_{0,88}Ce_{0,12}O_2$ после термообработки ксерогелей при 500 и 800 °C

Table 1

The properties of solid solution powders $Zr_{0,88}Ce_{0,12}O_2$ after heat treatment of the xerogels at 500 and 800 °C

Свойства	Значение характеристик ксерогелей после термообработки			
	ZrCe-1		ZrCe-2	
	500 °C	800 °C	500 °C	800 °C
Кристаллическая структура порошка при	c'-ZrO ₂	t-ZrO ₂	c'-ZrO ₂	t-ZrO ₂
Степень тетрагональности (<i>c/a</i>)	1,000	1,403	1,000	1,435
Средний размер кристаллитов, d_k , нм	7	11	5	8
Площадь удельной поверхности, $S_{уд}$, м ² /г	195	117	260	178
Объём пор, $V_{пор}$, см ³ /г	0,298	0,252	0,325	0,284
Диаметр пор, $D_{пор}$, нм	2,5 – 11	1,5 – 10	2,0 – 8	2 – 5,5

Рис. 8. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам в порошках: *a* — ZrCe-1, *b* — ZrCe-2.Fig.8. The differential distribution of pore size in powders: *a* — ZrCe-1, *b* — ZrCe-2.

интервале 2 – 5 нм. В случае порошка ZrCe-1 наблюдается более широкий разброс размеров мезопор на кривой распределения (1,5 – 10 нм). В целом общий объем пор и средний диаметр пор исследованных порошков в зависимости от pH-осаждения гидроксидов различаются незначительно (табл. 1).

Важным свойством каталитических систем, используемых в процессе конверсии метана в синтез-газ, является термическая стабильность носителя катализатора при рабочей температуре, в связи с этим было исследовано влияние изотермического старения на кристаллическую струк-

туру и дисперсность порошков ZrCe-1 и ZrCe-2. Термическую обработку порошков проводили при температуре 800 °С, изотермическая выдержка составила 40 ч. В результате оценки размеров кристаллитов исследуемых порошков, по данным РФА (рис. 9), показано, что с увеличением времени изотермической выдержки в интервале 0 – 40 ч происходит рост величины d_k , причем в случае порошка ZrCe-1 это происходит более интенсивно, причем их размер, начиная с 35 ч выдержки, превышает критический (30 нм) [19], что приводит к частичному переходу метастабильной фазы $t\text{-ZrO}_2$ в мо-

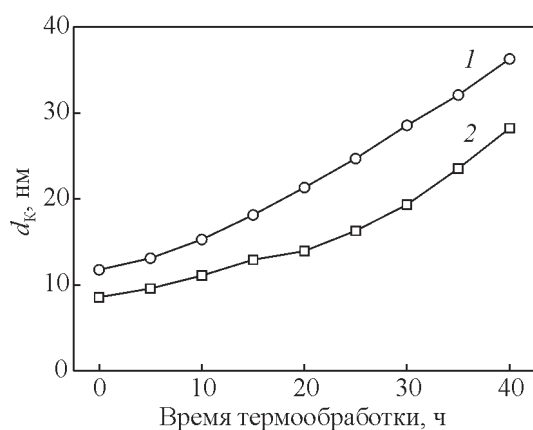
Рис. 9. Изменение среднего размера кристаллитов порошков тетрагонального твердого раствора $\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{O}_2$ в процессе изотермической выдержки при 800 °С (5 – 40 ч).

Fig.9. The change of the average crystallite size of powders of tetragonal solid solution $\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{O}_2$ in the process of isothermal exposure at 800 °С (5 – 40 h).

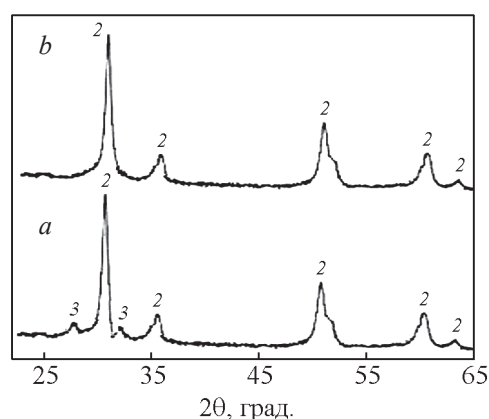
Рис. 10. Дифрактограммы порошков ZrCe-1 (*a*) и ZrCe-2 (*b*) после изотермической выдержки при 800 °С (40 ч). Обозначения: 2 — твердый раствор $t\text{-ZrO}_2$, 3 — твердый раствор $m\text{-ZrO}_2$.

Fig. 10. X-ray diffraction of ZrCe-1 (*a*) and ZrCe-2 (*b*) xerogels after of the process of isothermal exposure at 800 °С (40 h). Designations: 2 — solid solution $t\text{-ZrO}_2$, 3 — solid solution $m\text{-ZrO}_2$.

ноклинную ($m\text{-ZrO}_2$) (рис. 10а). Количество фазы $m\text{-ZrO}_2$, образующейся в порошке ZrCe-1 после 40 ч изотермической обработки при 800 °С, незначительно и составляет ~ 5 %. Для порошка ZrCe-2 после 40 ч изотермической обработки размер кристаллитов твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$ составляет 28 нм, то есть не превышает критическую величину, вероятно, устойчивость метастабильной структуры $t\text{-ZrO}_2$ (рис. 10б), связана с высокой степенью тетрагональности синтезированных твердых растворов $\text{Zr}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{O}_2$.

Выводы

Методом совместного осаждения гидроксидов в нейтральной (рН = 7) и слабощелочной (рН = 9) среде под воздействием ультразвука в системе 0,88 мол. % ZrO_2 – 0,12 мол.% CeO_2 получены порошки ксерогелей с размером агломератов менее 250 нм и размером первичных частиц 5 – 7 нм. Выявлено влияние рН-осаждения на агломерацию и дегидратацию ксергелей, а также кристаллизацию твердого раствора на основе диоксида циркония в модификации $c'\text{-ZrO}_2$. В интервале температур 500 – 800 °С зафиксирован фазовый переход $c'\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$, размер кристаллитов образовавшихся твердых растворов $\text{Zr}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{O}_2$ составляет 8 и 11 нм.

Исследованы дисперсионные свойства и характеристики поровой структуры порошков твердого раствора $\text{Zr}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{O}_2$ в кубической и тетрагональной модификации. Определено: площадь удельной поверхности $\text{Zr}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{O}_2$ после обжига при 800 °С составляет 117 и 178 м²/г, поры имеют цилиндрическую форму, общий объем пор достигает 0,300 – 0,325 см³/г, распределение пор по размерам является мономодальным и лежит в интервале 2 – 10 нм.

Изучено влияние термического старения при температуре 800 °С (40 ч), установлено, что высокая степень тетрагональности (> 1,4) твердых растворов $\text{Zr}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{O}_2$ позволяет существенно замедлить фазовый переход $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$.

Полученные мезопористые порошки тетрагонального твердого раствора $\text{Zr}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{O}_2$ позволяют рекомендовать их в качестве носителей катализаторов для процесса конверсии метана в синтез-газ, так как их текстурные характеристики способны обеспечить тонкое диспергирование частиц металлов (Ni, Co), что замедлит процесс спекания активной фазы в процессе эксплуатации и будет способствовать повышению потенциальных возможностей каталитической системы в целом.

Также следует отметить, что дисперсные порошки на основе метастабильных фаз ZrO_2 более дешёвые по сравнению с порошками, где основным компонентом является CeO_2 .

Авторы выражают благодарность А.Е. Лапину за проведение рентгенофазовых исследований и Т.В. Хамовой за выполнение измерений на анализаторе сорбции газов Quantachrom NOVA 4200e.

Работа проведена в рамках темы НИР “Неорганический синтез и исследование керамических и органо-неорганических композиционных материалов и покрытий” № государственной регистрации (ЦИТ и С): АААА– А19–119022290091–8.

Литература

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана. Успехи химии, 2005, т. 7, № 12, с. 1216 – 1245.
2. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Казаков А.В., Старостина Т.С., Канаев С.А. Проблемы и перспективы конверсии углеводородов в синтез-газ. Нефтехимия, 2011, т. 51, № 2, с. 107 – 117.
3. Song Y.Q., He D.H., Xu B.Q. Effects of preparation methods of ZrO_2 support on catalytic performances of Ni/ ZrO_2 catalysts in methane partial oxidation to syngas. Applied catalysis A: General. 2008, v. 337, no. 1, p. 19 – 28.
4. Демидов Д.В., Сахаровский Ю.А., Розенкевич М.Б. Никель-циркониевые катализаторы для получения синтез-газа методом пароуглекислотной конверсии метана. Успехи в химии и химической технологии, 2012, т. XXVI, № 7, с. 63 – 68.
5. Анциферов В.Н., Порозова С.Е., Солнышков И.В., Локтев А.С. и др. Влияние диоксида циркония на свойства никелевых катализаторов окислительной конверсии метана. Перспективные материалы, 2013, № 11, с. 65 – 70.
6. Галанов С.И., Сидорова О.И. Влияние прекурсора на фазовый состав и размер частиц активного компонента систем Ni– ZrO_2 - катализаторов окисления метана в синтез-газ. Журнал физической химии, 2014, т. 88, № 10, с. 1467 – 1474.
7. Кузнецова Т.Г., Садыков В.А. Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе. Кинетика и катализ, 2008, т. 49, № 6, с. 886 – 905.
8. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Наука-Физматлит, 2007, 416 с.
9. Гусев А.И., Курлов А.С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен). Металлофизика и новейшие технологии, 2008, т. 30, № 5, с. 679 – 694.

10. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.*, 1985, v. 57, p. 603 – 619.
11. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Absorption, Surface Area and Porosity*. Acad. Press, New York, 1982, 310 p.
12. Morozova L.V., Kalinina M.V., Panova T.I., Arsent'ev M.Yu., Khamova T.V., Drozdova I.A., Shilova O.A. Synthesis and study of mesoporous xerogels and nanopowders of a metastable solid solution $97\text{ZrO}_2\text{--}3\text{Y}_2\text{O}_3$ for the fabrication of catalyst substrates. *Glass Physics and Chemistry*, 2016, v. 42, no. 3, p. 277 – 283.
13. Tani E., Yoshimura M., Somiy S. Revised phase diagram of the system $\text{ZrO}_2\text{--}\text{CeO}_2$ below 1400 °C. Reprinted from *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, v. 66, no. 7, p. 506 – 510.
14. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Полисадова В.В., Зыкова А.П. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов. Изд-во Томского политехнического университета, 2008, 149 с.
15. Дорошкевич А.С., Даниленко И.А., Константинова Т.И. и др. Формирование нанокристаллических частиц в системе $\text{ZrO}_2\text{--}3\text{ мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$. *Физика и техника высоких давлений*, 2002, т. 12, № 3, с. 38 – 47.
16. Копица Г.П., Иванов В.К., Григорьев С.В., Мескин П.Е., Полежаева О.С., Гармус В.М. Мезоструктура ксерогелей гидратированного диоксида циркония. *Письма в ЖЭТФ*, 2007, т. 85, вып. 2, с. 132 – 136.
17. Morozova L.V., Kalinina M.V., Koval'ko N.Yu., Arsent'ev M.Yu., Shilova O.A. Preparation of zirconia-based nanoceramics with a high degree of tetragonality. *Glass Phys. Chem.*, 2014, v. 40, no. 3, p. 352 – 355.
18. Sato T., Shimada M. Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water. *J. Mater. Sci.*, 1985, v. 2, p. 3988 – 3992.
19. Garvie R.C., Goss M.F. Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals. *Journal of Materials Science*, 1986, v. 21, no. 4, p. 1253 – 1257.
4. Demidov D.V., Saharovskij YU.A., Rozenkevich M.B. Nickel'-cirkonievye katalizatory dlya polucheniya sintez-gaza metodom parouglegislotnoj konversii metana [Nickel-zirconium catalysts for synthesis gas production by the method of methane vapor acid conversion]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii — Journal Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2012, vol. XXVI, no. 7, pp. 63 – 68.
5. Anciferov V.N., Porozova S.E., Solnyshkov I.V., Loktev A.S. i dr. Vliyanie dioksida cirkoniya na svoystva nikel'nykh katalizatorov oksislitel'noj konversii metana [Effect of zirconium dioxide on the properties of Nickel catalysts of oxidative conversion of methane]. *Perspektivnye materialy — Inorganic Materials: Applied Research*, 2013, no. 11, pp. 65 – 70.
6. Galanov S.I., Sidorova O.I. Vliyanie prekursora na fazovyy sostav i razmer chastic aktivnogo komponenta sistem Ni-ZrO₂ – katalizatorov oksleniya metana v sintez-gaz [The influence of the precursor on the phase composition and particle size of the active component systems Ni-ZrO₂ catalysts for the oxidation of methane to synthesis gas]. *Zhurnal fizicheskoy khimii — Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, vol. 88, no. 10, pp. 1467 – 1474.
7. Kuznecova T.G., Sadykov V.A. Osobennosti defektnoy struktury metastabil'nykh nano-dispersnykh dioksidov ceriya i cirkoniya i materialov na ih osnove [Features of the defective structure of metastable nano-dispersed cerium and zirconium dioxides and materials based on them]. *Kinetika i Katalyz — Kinetics and Catalysis*, 2008, vol. 49, no. 6, pp. 886 – 905.
8. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology]. Moscow, Nauka-Fizmatlit Publ., 2007, 416 p.
9. Gusev A.I., Kurlov A.S. Attestatsiya nanokristallicheskih materialov po razmeru chastic (zeren) [Certification of nanocrystalline materials by particle size (grains)]. *Metallofizika i novejshe tekhnologii*, 2008, vol. 30, no. 5, pp. 679 – 694.
10. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.*, 1985, vol. 57, pp. 603 – 619.
11. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Absorption, surface area and porosity*. Acad. Press, New York, 1982, 310 p.
12. Morozova L.V., Kalinina M.V., Panova T.I., Arsent'ev M. Yu., Khamova T.V., Drozdova I.A., Shilova O.A. Synthesis and study of mesoporous xerogels and nanopowders of a metastable solid solution $97\text{ZrO}_2\text{--}3\text{Y}_2\text{O}_3$ for the fabrication of catalyst substrates. *Glass Physics and Chemistry*, 2016, vol. 42, no. 3, pp. 277–283.
13. Tani E., Yoshimura M., Somiy S. Revised phase diagram of the system $\text{ZrO}_2\text{--}\text{CeO}_2$ below 1400°C. Reprinted from *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, vol. 66, no. 7, pp. 506 – 510.

References

1. Arutyunov V.S., Krylov O.V. Okislitel'naya konversiya metana [Oxidative conversion of methane]. *Uspekhi Khimii — Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 7, no. 12, pp. 1216 – 1245.
2. Usachev N.Ya., Harlamov V.V., Belanova E.P. et al. Problemy i perspektivy konversii uglevodorodov v sintez-gaz [Problems and prospects of conversion of hydrocarbons into synthesis gas]. *Neftekhimiya — Petroleum Chemistry*, 2011, vol. 51, no 2, pp. 107 – 117.
3. Song Y.Q., He D.H., Xu B.Q. Effects of preparation methods of ZrO_2 support on catalytic performances of Ni/ ZrO_2 catalysts in methane partial oxidation to

14. Hasanov O.L., Dvilis E.S., Polissadova V.V., Zykova A.P. *Effekty moshchnogo ultrazvukovogo vozdeystviya na strukturu i svoystva nanomaterialov* [Effects of powerful ultrasound effects on the structure and properties of nanomaterials]. Textbook, Tomsk Polytechnic University Publ., 2008, 149 p.
15. Doroshkevich A.S., Danilenko I.A., Konstantinova T.I. Formirovanie nanokristallicheskih chastic v sisteme ZrO_2 –3 mol.% Y_2O_3 [Formation of nano-crystalline particles in the system ZrO_2 –3 mol.% Y_2O_3]. *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy — Physics and High Pressure Technology*, 2002, vol. 12, no. 3, pp. 38 – 47.
16. Kopica G.P., Ivanov V.K., Grigor'ev S.V., Meskin P.E., Polezhaeva O.S., Garmus V.M. Mezostruktura kserogelej gidratirovannogo dioksida cirkoniya [Mesostructure of xerogels of hydrated zirconium dioxide]. *Pisma v ZhETF — JETP Letters*, 2007, vol. 85, issue 2, pp. 132 – 136.
17. Morozova L.V., Kalinina M.V., Koval'ko N.Yu., Arsent'ev M.Yu., Shilova O.A. Preparation of zirconia-based nanoceramics with a high degree of tetragonality. *Glass Phys. Chem.*, 2014, vol. 40, no. 3, pp. 352 – 355.
18. Sato T., Shimada M. Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water. *J. Mater. Sci.*, 1985, vol. 2, pp. 3988 – 3992.
19. Garvie R.C., Goss, M.F. Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals. *Journal of Materials Science*, 1986, vol. 21, no. 4, pp. 1253 – 1257.

Статья поступила в редакцию — 9.09.2019 г.

после доработки — 7.10.2019 г.

принята к публикации — 8.10.2019 г.

Морозова Людмила Викторовна — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова РАН (199155, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физической химии и методов синтеза оксидных наноматериалов. E-mail: morozova_l_v@mail.ru.

Дроздова Ирина Аркадьевна — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова РАН (199155, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), старший научный сотрудник, специалист в области электронной спектроскопии оксидных материалов. E-mail: i-drozd@list.ru.

Synthesis of dispersed mesoporous powders solid solution $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$ for catalyst carrier of the conversion of methane to synthesis –gas

L. V. Morozova, I. A. Drozdova

The xerogels in the system 0.88 mol.% ZrO_2 – 0.12 mol.% CeO_2 were obtained by the method of coprecipitation in a neutral (pH = 7) and slightly alkaline (pH = 9) medium under the influence of ultrasound with the size of the agglomerates 70 – 230 nm. It is shown that the coprecipitation of hydroxides of zirconium and cerium at pH = 9 with the use of ultrasonic treatment facilitates the formation of a primary crystal is symbolic of the particles in the xerogel, whose size is ~ 5 nm, whereas the xerogel synthesized in a neutral environment consists only of the x-ray amorphous phase. The effect of pH-precipitation on deposition processes of dehydration of the xerogels and crystallization solid solution based on zirconia oxide in the metastable pseudocubic modification (c' - ZrO_2) was discovered. It was found that in the temperature range 500 – 800 °C there is a phase transition c' - $ZrO_2 \rightarrow t$ - ZrO_2 , the size of the crystallites of the formed tetragonal solid solutions is 8 and 11 nm. The method of low-temperature nitrogen adsorption were investigated dispersion properties and characteristics of the pore structure of the powders of the solid solution $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$. It is determined that the specific surface area of t - ZrO_2 samples obtained after firing at 800 °C is 117 and 178 m²/g, the total pore volume reaches 0.300 – 0.325 cm³/g, the pore size distribution is monomodal and is in the range of 2 – 8 nm. The effect of thermal "aging" at a temperature of 800 °C (40 h) on the structure and dispersion of the solid solution t - ZrO_2 powders was studied.

Keywords: coprecipitation, ultrasonic treatment, solid solutions based on ZrO_2 , nanocrystalline powders, mesopores, catalyst carrier.

Morozova Ludmila — Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of RAS (Makarov emb. 2, St.-Petersburg, 199155 Russia), PhD, senior researcher, specialists in the field of physical chemistry and methods of synthesis of oxide nanomaterials. E-mail: morozova_l_v@mail.ru.

Drozdova Irina — Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of RAS (Makarov emb. 2, St.-Petersburg, 199155 Russia), senior researcher, specialists in the field of electron spectroscopy of oxide materials. E-mail: i-drozd@list.ru.