

PACS numbers: 05.45.Df, 61.05.cf, 61.43.Hv, 81.07.Wx, 81.16.Hc, 81.16.Pr, 82.65.+r

Зависимость реакционной способности наночастиц диоксида циркония от их размера и фрактальных свойств в реакции окисления CO

А. И. Трипольский, Т. Н. Гурник, Т. С. Иващенко, П. Е. Стрижак

*Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,
просп. Науки, 31,
03028 Киев, Украина,*

Исследовано влияние температуры прокаливания на некоторые структурные характеристики наноразмерного диоксида циркония. Установлена взаимосвязь между структурой наночастиц диоксида циркония и некоторыми кинетическими параметрами гетерогенно-каталитического процесса окисления монооксида углерода. Получена зависимость предэкспоненциального множителя константы скорости реакции от фрактальной размерности и размера частиц диоксида циркония.

Досліджено вплив температури прожарювання на деякі структурні характеристики нанорозмірного діоксиду цирконію. Встановлено взаємозв'язок між структурою наночастинок діоксиду цирконію і деякими кінетичними параметрами гетерогенно-каталітичного процесу окиснення монооксида вуглецю. Одержано залежність передекспонентного множника константи швидкості реакції від фрактальної розмірності і розміру частинок діоксиду цирконію.

Effect of tempering temperature on some structural characteristic of nanosized zirconia is studied. We reveal correlation between the structure of zirconia nanoparticles and some kinetic characteristics of heterogeneous catalytic oxidation process of carbon dioxide. Dependence of the preexponential factor of reaction-rate constant on the fractal dimensionality and zirconia particles size is obtained.

Ключевые слова: диоксид циркония, наночастицы, метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, фрактальная размерность, окисление CO.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Морфология поверхности катализатора влияет на протекание гетерогенно-каталитических реакций. Геометрия катализаторов сложна, и это затрудняет количественный учёт ее влияния на кинетику гетерогенно-каталитических реакций. В последнее время такие сложные геометрические структуры удается достаточно эффективно описать с применением фрактальной геометрии [1, 2].

Скорость гетерогенно-каталитического процесса определяется не только химической природой катализатора, но и размером его частиц. В зависимости от дисперсного состояния катализатора может изменяться реакционная способность его поверхностных атомов [3].

Данная работа посвящена установлению взаимосвязи структуры наноразмерного диоксида циркония и константы скорости реакции окисления монооксида углерода. Для этого нами проведено экспериментальное исследование зависимости реакционной способности наночастиц от их размера и фрактальной структуры.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок диоксида циркония, стабилизированного 3,4% мол. Y_2O_3 , готовили методом химического осаждения. В результате взаимодействия азотнокислых солей циркония и иттрия с водным раствором аммиака при pH 9 получали гелеобразные осадки гидроксидов. При воздействии СВЧ нагрева и импульсного магнитного поля (ИМП) осадки гидроксидов обезвоживались и дегидроксилизировались с превращением гидроксидов в оксиды [3]. Из полученного порошка готовили образцы путем прокаливания при температурах 300 (№ 1), 400 (№ 2), 500 (№ 3), 600 (№ 4), 700 (№ 5), 800 (№ 6), 900 (№ 7), 1000°C (№ 8) в течение часа.

Анализ структуры полученных образцов проводился на малоугловом рентгеновском дифрактометре совместного производства фирм Siemens (Германия), Anton Paar и Hecus-Braun (Австрия) с малоугловой камерой Кратки с возможностью термостабилизации образцов от 0 до 70°C с точностью до $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Использовалась рентгеновская трубка с медным анодом ($\lambda_{CuK_\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$). Для анализов малоуглового рассеивания рентгеновских лучей (МУРР) образцы помещались в плоскостенную кювету с толщиной слоя образца 1,0 мм и с полимерными стенками толщиной 0,1 мм. В качестве фонового рассеяния измерялось рассеяние от пустой плоскостенной кюветы. Измерения рентгенограмм МУРР проводились в интервале углов $2\theta = 0,17 - 4,61^\circ$. В рентгенограммы МУРР были внесены поправки на поглощение рентгеновского излучения, а также внесены поправки на коллимацию рентгеновского пучка и на фоновое рассеяние от пустой кюветы (использовалось излучение CuK_α с $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Удельную поверхность образцов и средний размер частиц определяли с помощью МУРР по методике [4].

Реакционную способность наночастиц порошков ZrO_2 –3,4 мол.% Y_2O_3 характеризовали по скорости реакции окисления СО. Экспериментальное исследование реакции окисления монооксида углерода молекулярным кислородом проводили в проточном кварцевом реакторе в дифференциальном режиме при атмосферном давлении. Анализ исходных веществ и продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом. Процесс проводили при объемной скорости газовой смеси 100 мл/мин, содержащей 2% СО и 20% O_2 в гелии. Скорость окисления СО относили к 1 м² образца. Выбранные условия проведения процесса обеспечивали протекание реакции в кинетической области.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1, а приведены зависимости интенсивности рассеянного излучения (I) от волнового вектора $\mathbf{h}$ ($h = 4\pi\sin\Theta/\lambda$) для анализируемых образцов диоксида циркония в логарифмических координатах. Для каждой кривой можно выделить два линейных участка, которые описываются различными степенными зависимостями, переходящими одна в другую:

$$I(h) \propto \begin{cases} h^{-n_1}, h_1 < h < h_2, \\ h^{-n_2}, h_2 < h < h_3, \end{cases} \quad (1)$$

где n_1 — показатель степени при малых значениях волнового вектора $\mathbf{h}$, а n_2 — показатель степени при больших значениях $\mathbf{h}$. Показатели n_1 и n_2 обусловлены разными фрактальными размерностями [5, 6]. Показатель n_1 функционально зависит от массовой фрактальной размерности D_M , которая определяется соотношением массы объекта и его линейным размером $M \sim R^{D_M}$ [5–7]. Второй показатель степени n_2 характеризует поверхностную фрактальную размерность D_S , которая определяется соотношением $S \sim R^{D_S}$, где S — площадь поверхности объекта, R — линейный размер объекта [5–7].

На рисунке 1, б приведена характерная зависимость интенсивности рассеянного излучения (I) от волнового вектора (h) в логарифмических координатах для образца, прокаленного при 700°C. Первый линейный участок отвечает массовым фракталам [5]. Он наблюдается только для образцов, прокаленных при 300–800°C. Такой участок отсутствует для образцов, прокаленных при 900°C и 1000°C, что обусловлено наличием частиц с размерами большими 15 нм, которые недоступны для анализа МУРР. Интенсивность рассеяния на массовых фракталах определяется следующим уравнением [5–7]:

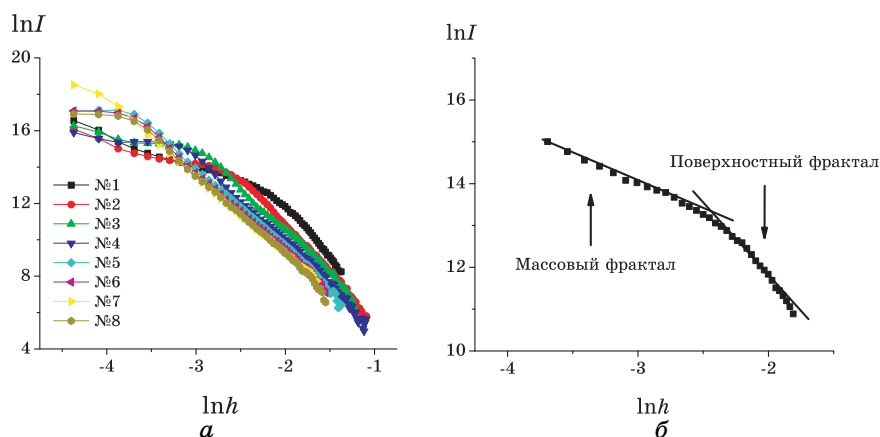


Рис. 1. Рентгенограммы МУРР, полученные для порошковых образцов диоксида циркония, прокаленных при 300 (1), 400 (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5), 800 (6), 900 (7), 1000°C (8) в координатах $\ln I(h) - \ln h$.

$$I(h) \cong h^{-n_1}. \quad (2)$$

Для использования данного уравнения требуется выполнение определенных условий. Во-первых, волновой вектор h должен быть больше радиуса инерции частиц R_g , а произведение волнового вектора на радиус инерции намного больше единицы $hR_g \gg 1$. Во-вторых, это соотношение корректно использовать только для монодисперсных частиц.

Для монодисперсных образцов показатель степени n_1 равен массовой фрактальной размерности $n_1 = D_M$ [5–7]. Как следует из данных, приведенных в таблице, для образцов, прокаленных при температуре 300°C и 400°C, массовая фрактальная размерность D_M равна 1,97. Это значение массовой фрактальной размерности соответствует размерности плоскости $D_M = 2$, что свидетельствует об отсутствии фрактальных свойств данных образцов.

Для полидисперсных образцов, показатель степени n_1 и значения D_M связаны следующим уравнением [5–7]:

$$n_1 = D_M(3 - \tau),$$

где τ — показатель полидисперсности. Значения показателя полидисперсности рассчитывались из распределений частиц диоксида циркония по размерам и приведены в таблице. Распределение частиц по размерам и средний размер частиц вычисляли из полученных экспериментальных данных МУРР. Следовательно, для образцов, прокаленных при температурах 500–800°C, значения D_M увеличиваются от 2,1 до 2,5. Это указывает на то, что частицы при уве-

ТАБЛИЦА 1. Значения некоторых структурных характеристик наночастиц порошковых образцов диоксида циркония, прокаленных при 300–1000°C ($T_{\text{прок.}}$ — температура прокаливания; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность; $R_{\text{ср}}$ — средний радиус частиц; D_M — массовая фрактальная размерность).

Образцы №	$T_{\text{прок.}}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$ (МУРР)	$R_{\text{ср}}, \text{нм}$	D_M
1	300	$215 \pm 0,15$	$2,44 \pm 0,1$	$1,97 \pm 0,05$
2	400	$168 \pm 0,15$	$3,13 \pm 0,1$	$1,97 \pm 0,05$
3	500	$130 \pm 0,15$	$4,03 \pm 0,1$	$2,13 \pm 0,05$
4	600	$113 \pm 0,15$	$4,66 \pm 0,1$	$2,18 \pm 0,05$
5	700	$71 \pm 0,15$	$7,34 \pm 0,1$	$2,42 \pm 0,05$
6	800	$68 \pm 0,15$	$7,55 \pm 0,1$	$2,51 \pm 0,05$
7	900	$47 \pm 0,15$	$11,03 \pm 0,1$	—
8	1000	$42 \pm 0,15$	$12,5 \pm 0,1$	—

личении температуры принимают форму деформированной сферы.

Второй линейный участок, приведенный на рис 1, б, зависимости интенсивности рассеянного излучения от волнового вектора в логарифмических координатах отвечает поверхностным фракталам [5]. В этом случае интенсивность рассеяния описывается уравнением:

$$I(h) \cong h^{-n_2}. \quad (3)$$

Это уравнение справедливо при условии, что волновой вектор h больше радиуса инерции частиц R_g . В этом случае показатель степени n_2 и поверхностная фрактальная размерность связаны между собой таким уравнением:

$$n_2 = 6 - D_s [5].$$

Рассчитанный для всех исследованных образцов показатель степени (n_2) равен 4, что соответствует закону Порода [8]. Следовательно, фрактальная размерность поверхности частиц для всех образцов $D_s = 2$. Такое значение фрактальной размерности указывает на то, что поверхность частиц диоксида циркония является гладкой.

На рисунке 2 приведены зависимости скорости реакции окисления монооксида углерода на исследованных образцах от температуры.

По всей видимости, окисление СО на наночастицах диоксида циркония осуществляется при повышенных температурах по механизму Марса–Ван Кревелена [9, 10]. В соответствии с этим механизмом на первой стадии происходит взаимодействие молекул СО из газовой фазы со слабокоординированными поверхностными атомами кислорода с образованием CO_2 . На второй стадии образу-

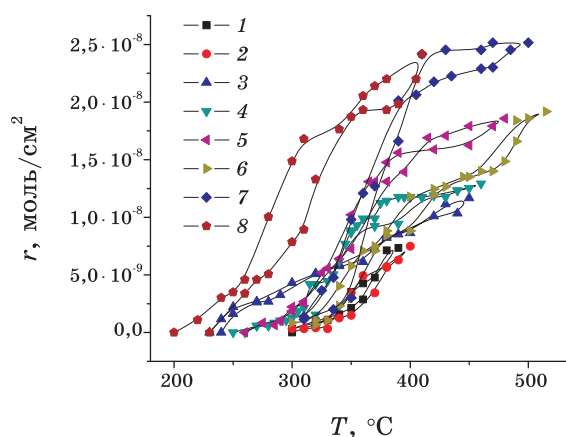
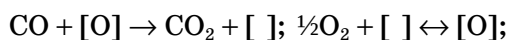


Рис. 2. Зависимость скорости реакции окисления СО от температуры.

щаяся кислородная вакансия на поверхности ZrO_2 заполняется кислородом из газовой фазы:



$[]$ — кислородная вакансия на поверхности оксида.

Лимитирующей стадией является первая стадия отрыва кислорода от носителя, а стадия реокисления поверхности образца протекает значительно быстрее. В соответствии с этим получаем кинетическое уравнение:

$$r = kp_{\text{CO}} \frac{\sqrt{b_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{1 + \sqrt{b_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}, \quad (4)$$

где k — константа скорости, $b_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}$ — произведение адсорбционного коэффициента кислорода на его парциальное давление. Согласно этому уравнению, скорость окисления СО всегда имеет первый порядок по СО и дробный по кислороду. Учитывая, что процесс окисления монооксида углерода проводится при значительном избытке кислорода, можем записать:

$$1 \ll \sqrt{b_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}. \quad (5)$$

Тогда уравнение скорости реакции для данного случая будет выглядеть следующим образом:

$$r \cong kp_{\text{CO}}. \quad (6)$$

Согласно этому уравнению были рассчитаны величины константы

скорости реакции окисления СО. По температурной зависимости константы скорости реакции, согласно уравнению Аррениуса, были рассчитаны значения энергии активации реакции E и предэкспоненциального множителя k_0 .

Рассмотрим связь предэкспоненциального множителя константы скорости гетерогенно-каталитического процесса с геометрией активной поверхности, выраженной с помощью фрактальной геометрии. В ряду образцов одинаковой химической природы для одной и той же реакции величина предэкспоненциального множителя константы скорости лимитирующей стадии должна быть приблизительно постоянной. Следовательно, различия в величинах предэкспоненциального множителя для различных катализаторов должны быть связаны с геометрическим фактором.

При измерении активности катализаторов скорость процесса относят к единице активной поверхности контакта, которую вычисляют по данным хемосорбции различных веществ (H_2 , O_2 , CO и т.п.), которые выполняют роль «щупа» поверхности. Найденная таким образом величина S_0 является поверхностью, измеренной «щупом» с линейным размером r_0 (r_0 — размер адсорбционного комплекса «щупа»). В свою очередь, скорость каталитической реакции линейно зависит от числа активных центров с линейным размером R . Согласно определению фрактальной размерности, для величины поверхности активного компонента должно выполняться следующее соотношение [10]:

$$S(r) = S_0 \left(\frac{R}{r_0} \right)^{2-D_F}. \quad (7)$$

Уравнение (7) устанавливает количественную зависимость величины удельной поверхности, обладающей фрактальными свойствами, от размера молекул используемых адсорбированных газов.

Для предэкспоненциального множителя k_{0R} справедливо уравнение:

$$k_{0R} = k_0 \frac{S_0}{S} = k_0 \left(\frac{r_0}{R} \right)^{2-D_F}, \quad (8)$$

где r_0 — линейный размер молекулы-«щупа»; r — линейный размер активированного комплекса.

Уравнение (8) можно представить следующим образом

$$\ln k_0 = \ln k_{0R} + (D_F - 2) \ln \left(\frac{r_0}{R} \right). \quad (9)$$

Из этого уравнения следует, что логарифм предэкспоненциального множителя линейно уменьшается (поскольку $r_0 < R$) с ростом фрактальной размерности поверхности активного компонента.

Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя кон-

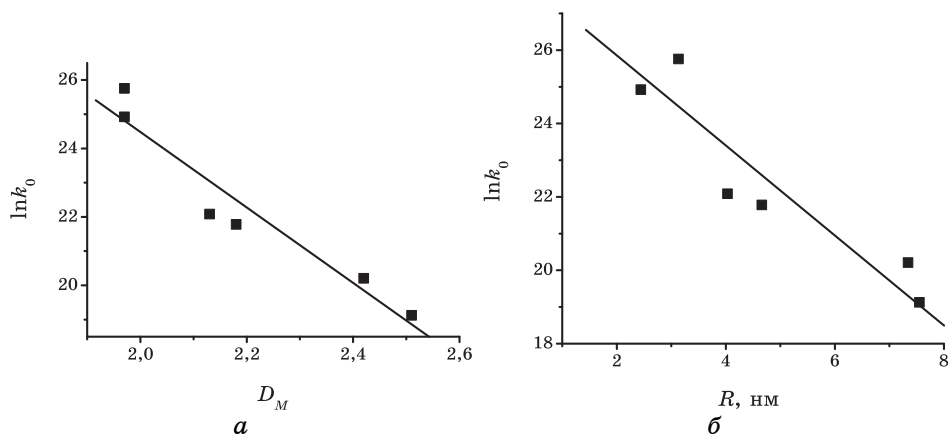


Рис. 3. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя константы скорости от (а) массовой фрактальной размерности и (б) среднего размера частиц.

станты скорости от массовой фрактальной размерности представлена на рис. 3, а. Видно, что с увеличением фрактальной размерности k_0 уменьшается, что соответствует уравнению (9). Такая же зависимость наблюдается и при увеличении среднего размера частиц (рис. 3, б).

4. ВЫВОДЫ

В данной работе исследовано изменение структурных характеристик образцов наноразмерного диоксида циркония при увеличении температуры прокаливания и показано влияние структуры образующихся при этом агломератов на константу скорости окисления СО. С увеличением температуры от 300°C до 1000°C возрастает средний размер частиц от 2,44 нм до 12,5 нм и, соответственно, уменьшается удельная поверхность порошков от 210 м²/г до 42 м²/г. При увеличении температуры обработки наночастиц диоксида циркония происходит их агломерация, которая приводит к изменению структуры образующихся частиц диоксида циркония, что сопровождается увеличением величины фрактальной размерности. Показано соответствие между экспериментальными данными зависимости предэкспоненты константы скорости реакции окисления СО от фрактальной размерности и полученными теоретическими результатами.

Таким образом, использование фрактальной геометрии для описания структуры нанесенных катализаторов позволяет интерпретировать и количественно описывать часто наблюдающиеся зависимости каталитической активности контактов от геометрии активной поверхности. Применение полученных зависимостей для анализа кинетических параметров т.н. «структурно-чувствитель-

ных» реакций раскрывает новые возможности для технологического дизайна оптимальных катализаторов различных промышленно важных гетерогенно-каталитических процессов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта ИК СО РАН им. Г. К. Борескова и ИФХ НАН Украины им. Л. В. Писаржевского «Нанокompозитные катализаторы для процессов получения и очистки водорода».

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. Avnir, J. J. Carberry, O. Citri, D. Farin, M. Gretzel, and A. J. McEvoy, *Chaos*, **1**, No. 4: 397 (1991).
2. W. G. Rothschild, *Fractals in Chemistry* (New York: John Wiley&Sons: 1998), p. 235.
3. Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий, В. А. Глазунова, *Наука та інновації*, **1**, № 3: 76 (2005).
4. Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин, *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние* (Москва: Наука: 1986), с. 280.
5. W. G. Rothschild, *Fractals in Chemistry* (New York: John Wiley&Sons: 1998), p. 235.
6. J. E. Martin and A. J. Hurd, *J. Appl. Cryst.*, **20**: 61 (1987).
7. J. E. Martin, *J. Appl. Cryst.*, **19**: 25 (1986).
8. G. Porod, *Small-Angle X-Ray Scattering* (London: Academic: 1982).
9. О. В. Крылов, *Гетерогенный катализ* (Москва: Академкнига: 2004).
10. Г. И. Голодец, *Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода* (Киев: Наукова думка: 1977).
11. А. В. Неймарк, *Журнал физической химии*, **64**, № 10: 2593 (1990).