

Л. П. Олексенко, О. М. Заславський,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

Вплив природи носія на ступінь окиснення кобальту та структуру його оксигенвмісних фаз у нанесених каталізаторах

З метою створення високоефективних каталізаторів доокиснення СО на поверхню носіїв різного типу було нанесено оксигенвмісні кобальтові фази. Методами ДТА й ТГ простежено перебіг процесу їх утворення, внаслідок термічного розкладу $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Структуру оксигенвмісних кобальтових фаз досліджено методами трансмісійної електронної мікроскопії, дифракції рентгенівських променів і електронів, ступінь окиснення кобальту — методом ЕСДВ. Структурні особливості каталізаторів пов'язані з умовами їх формування, які визначаються типом носія.

Оксигенвмісні фази кобальту, нанесені на природні і синтетичні носії, є перспективною альтернативою каталізаторам доокиснення СО, що містять благородні метали. Активність нанесених каталізаторів може визначатися ступенем окиснення кобальту та структурними особливостями його оксидів, такими як вміст кисню, ступінь кристалічності, розміри кристалітів, характер їх розташування на поверхні носія, термічна стабільність тощо. Зазначені характеристики зумовлюються як режимами формування каталізаторів, так і природою носія [1–4].

Метою роботи авторів даного повідомлення було дослідження впливу природи носія на структурні особливості оксигенвмісних фаз кобальту, що утворюються на їх поверхні в процесі формування каталізаторів, і ступінь окиснення кобальту в цих фазах.

Зразки для дослідження готували на поверхні оксидів алюмінію Al_2O_3 , силіцію SiO_2 і синтетичних цеолітів ZSM-5 та ERI (еріоніт). Вихідною речовиною для отримання оксигенвмісних кобальтових фаз слугував нітрат кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ кваліфікації “ос. ч”. Поверхню носія просочували нітратом кобальту і прогрівали зі швидкістю 2,5 град/хв до 500 °С. Подальше формування каталізаторів відбувалося в реакційній газовій суміші, що становила з 1% СО, 20% O_2 та 79% He [5].

Процес термічного перетворення нітрату кобальту на поверхні носіїв вивчали на дериватографі Паулі–Паулік–Ердей в інтервалі температур від 25 до 500 °С. Структуру отриманих фаз досліджували методами трансмісійної електронної мікроскопії, дифракції рентгенівських променів та електронів. Вивчення фазового складу зразків проводили на рентгенівському дифрактометрі “ДРОН 3М” CuK_α -випромінювання. Електроннограми та мікрофотографії отримані на трансмісійному електронному мікроскопі (ТЕМ) SELMI ПЕМ-125К з прискорювальною напругою 100 кВ. Електронний стан кобальту в оксигенвмісних фазах було встановлено методом електронної спектроскопії дифузного відбиття. Електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) реєстрували на спектрометрі UV VIS “Specord M-40”.

Для відокремлення ефектів термічного розкладу нітрату кобальту від ефектів, що спричинені перетвореннями оксигенвмісних фаз кобальту (які при цьому утворюються) та їх взаємодією з матеріалом носія, були проведені попередні дослідження з використанням

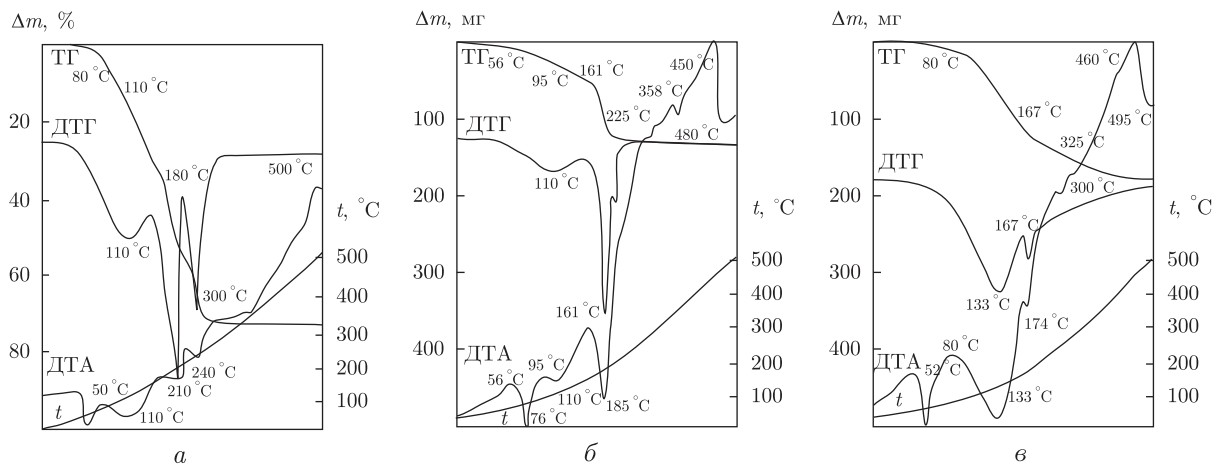
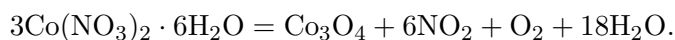


Рис. 1. Криві диференціального термічного аналізу та термогравіметрії для $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а); $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ на Al_2O_3 (б); $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ на ERI (в)

кристалогідрату нітрату кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, а). Встановлено, що його повний розклад відбувається при температурі 320°C . Експериментально знайдено загальну втрату маси вихідної системи в результаті всіх хімічних перетворень — $72,5\%$, що відповідає теоретично розрахованому значенню, обчисленому за рівнянням реакції:



В інтервалі температур від 320 до 500°C проходить подальше формування оксигенвмісних фаз кобальту, яке відбувається без зміни маси та супроводжується незначним перегином на кривій ДТА при температурі 450°C . Характер перегину з високим ступенем імовірності свідчить про те, що при цій температурі у зразку відбувається фазовий перехід другого роду зі стрибкоподібною зміною теплоємності.

На відміну від $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ процес формування насичених нітратом кобальту каталізаторів (див. рис. 1, б, в) супроводжується значними екзотермічними ефектами в інтервалі температур від 423 до 468°C . Ці ефекти можуть бути пов'язані або з формуванням кристалічної ґратки оксигенвмісних сполук кобальту або з їх взаємодією з матеріалом носія.

На електронних спектрах дифузійного відбиття (рис. 2) для всіх отриманих зразків спостерігаються дві широкі смуги поглинання в областях $357\text{--}588$ і $667\text{--}769$ нм, що свідчить про одночасне існування кобальту в його оксигенвмісних фазах у двох ступенях окиснення $2+$ і $3+$ [6]. Широка смуга поглинання в області $357\text{--}588$ нм є суперпозицією двох смуг при 450 й 500 нм, зумовленими $d\text{--}d$ переходами ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ та ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ іона Co^{3+} , який знаходиться в октаедричній порожнині оксигенової підґратки. Смуга поглинання з максимумом 725 нм відповідає переходу з основного стану 4A_2 у стан ${}^4T_1(P)$ тетраедрично координованого оксигеном іона Co^{2+} .

Електронно-мікроскопічне дослідження зразків (рис. 3) показало, що розміри кристалітів оксигенвмісних фаз кобальту змінюються в широких межах від $4\text{--}5$ нм до $30\text{--}40$ нм. Розподіл кристалітів по поверхні носія неоднорідний, вони можуть утворювати як окремі рівномірно розподілені острівці (див. рис. 3, а), так і злипатися в конгломерати (див. рис. 3, б). Найбільш дисперсні кристаліти формуються на поверхні носія ERI. Дослідженням зразків за допомогою дифракційної електронної мікроскопії було встановлено, що між нанесеними

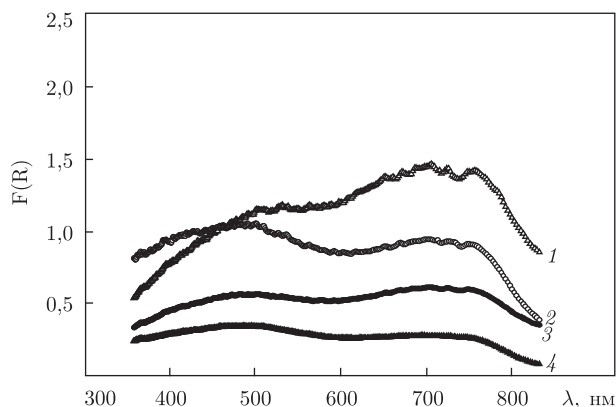


Рис. 2. Електронні спектри дифузного відбиття каталізаторів, що містять оксигенвмісні кобальтові фази на різних носіях:

1 – SiO₂; 2 – ZSM-5; 3 – Al₂O₃; 4 – ERI

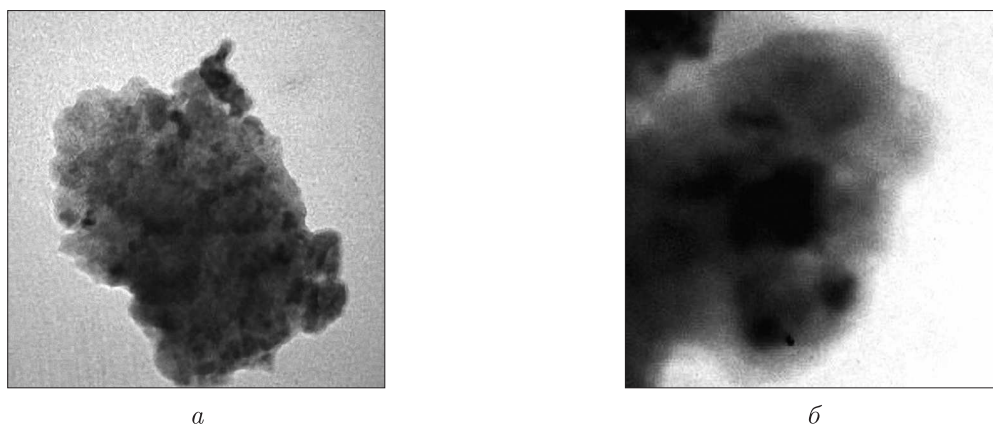


Рис. 3. Мікрофотографії каталізаторів ($\times 40\,000$), нанесених на поверхню ERI (а); Al₂O₃ (б)

оксигенвмісними фазами кобальту і матеріалом носія відбувається взаємодія, яка призводить до утворення між ними перехідного шару.

Значення середніх розмірів кристалітів оксигенвмісних фаз кобальту були також отримані з рентгенографічних даних шляхом повнопрофільної обробки дифрактограм за програмою "PowderCell 2.3". Середні розміри кристалітів залежать від типу носія та дорівнюють, нм: для ERI – 12, для ZSM-5 – 19, для Al₂O₃ – 23, для SiO₂ – 31. Визначені значення практично збігаються з даними, отриманими методом електронної мікроскопії.

На дифрактограмах зразків, крім дифракційних максимумів, що належать матеріалу носія, були ідентифіковані відбиття, що притаманні єдиній оксигенвмісній фазі кобальту – кобальтовій шпінелі CoCo₂O₄. Розраховані значення параметрів її кристалічної ґратки мають для різних носіїв такі значення, нм: для ERI – 0,8065, для ZSM-5 – 0,8065, для Al₂O₃ – 0,8082, для SiO₂ – 0,8117.

Аналіз електроннограм показав, що дифракційна картина від оксигенвмісних кобальтових фаз змінюється залежно від типу носія: від характерної для практично аморфних об'єктів (для ZSM-5, рис. 4, а) до притаманної монокристалам (для Al₂O₃, рис. 4, б). Отже, дані дають підставу вважати, що окремі часточки оксигенвмісних кобальтових фаз мають

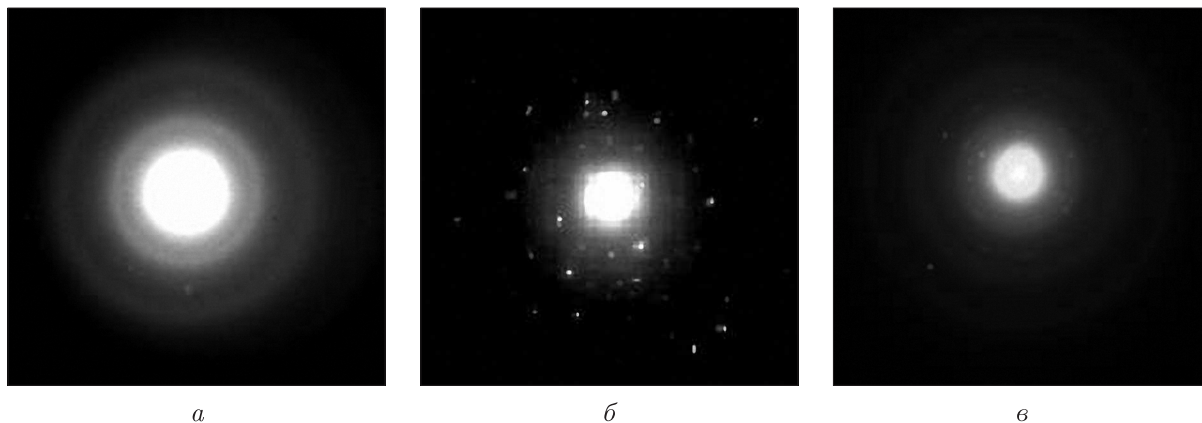


Рис. 4. Електронограми каталізаторів окисненвмісних кобальтових фаз, нанесених на поверхню ZSM-5 (а); Al_2O_3 (б); ERI (в)

різну ступінь кристалічності, оскільки усереднена картина дифракції, отримана методом рентгенографії, таких відмін не виявила.

Кільцеву електронограму каталізатора, отриманого на носії ERI (див. рис. 4, в), було проіндексовано як суперпозицію двох систем відбиттів. Крім рефлексів кобальтової шпінелі CoCo_2O_4 , на ній були виявлені найбільш інтенсивні відбиття оксиду кобальту.

У досліджених зразках кобальт існує в двох ступенях окиснення. Ступеню окиснення кобальту 3+ відповідає оксид з формулою Co_2O_3 , а ступеню окиснення 2+ — оксид CoO . Але зазвичай оксид кобальту в твердому стані існує у вигляді “сполуки” Co_3O_4 , яка кристалізується у структурному типі шпінелі. Менші за розміром катіони Co^{3+} з координаційними числами 6 займають октаедричні порожнини аніонної оксигенової підґратки, а більші за розміром катіони Co^{2+} з координаційними числами 4 статистично розташовуються в тетраедричних порах. Тобто можна вважати, що структуроутворювальними іонами виступають Co^{3+} й O^{2-} , а Co^{2+} начебто утворює в цій ґратці твердий розчин вкорінення. Але в цьому випадку лишається незрозумілим питання, за рахунок чого досягається загальна електронейтральність ґратки, оскільки кількісне співвідношення між катіонами Co^{2+} й Co^{3+} не тільки остаточно не визначене, а й змінюється з часом.

Зміна співвідношення кобальт/окисген у формулі оксиду призводить до поступового перетворення системи розташування рефлексів, а також до їх форми на картинах електронної дифракції. Змінюються відстані між центром електронограми і рефlekсами, з’являються тяжі, а з рештою виникає суперпозиція двох систем відбиття, яка свідчить про одночасне співіснування фаз Co_3O_4 й CoO .

Якщо в певному припущенні розглянути оксид кобальту на мікродоменому рівні, то він насамперед є неперервним рядом твердих розчинів компонента CoO з кубічною структурою типу NaCl та компонента Co_3O_4 , який має незмінне співвідношення аніонів і катіонів двох типів, а також їх фіксоване кристалохімічне положення в практично ізоморфному NaCl структурному типі шпінелі. При різному співвідношенні компонентів цієї системи на макрорівні ми ідентифікуємо її як єдину сполуку змінного складу CoCo_2O_4 . При застосуванні більш локальних методів дослідження і глибокому проникненні в структуру речовини ми спостерігали б дві (або більшу кількість) індивідуальних окисненвмісних кобальтових фаз фіксованого хімічного складу, які розрізняються між собою лише роз-

ташуванням атомних шарів і взагалі можуть бути “вмонтованими” одна в структуру іншої.

Перегин на кривій ДТА, який спостерігався при термічному розкладі кристалогідрату нітрату кобальту (див. рис. 1, а), може відображати процес упорядкування катіонів Co^{2+} , Co^{3+} у структурному типі шпінелі, який відбувається при 450 °С.

Оксиди кобальту CoO й Co_3O_4 за своєю хімічною природою здатні до взаємодії з Al_2O_3 та з SiO_2 , утворюючи з ними або хімічні сполуки, або неперервний ряд твердих розчинів. В обох цих випадках у системах відбувається перенесення заряду між Co^{2+} й Co^{3+} . Носії ERI та ZSM-5 більш інертні до окисненні кобальтових фаз і не впливають на співвідношення між катіонами кобальту різного ступеня зарядності.

Оскільки каталітичному доокисненню CO більш сприяє наявність катіонів кобальту, які знаходяться у ступені окиснення 3+, то при формуванні нанесених каталізаторів слід уникати контакту між кристалітами CoO та Co_3O_4 , щоб позбавити їх можливості утворювати твердий розчин — “шпінель” CoCo_2O_4 . Цього можна досягти за рахунок збільшення ступеня дисперсності окисненні кобальтових фаз, і рівномірно, без утворення агломератів, розподілити кожен з них на високопоруватій поверхні носія. Тоді питома кількість активних центрів, якими можна вважати кристаліти окисненні кобальтових фаз з мінімальною кількістю Co^{2+} , істотно збільшиться. Найбільш дисперсні, рівномірно розподілені кристаліти утворюються на поверхні носія ERI. Пояснити це можна як високопоруватою структурою його поверхні, так і відмінним від інших досліджених носіїв процесом виділення газоподібних продуктів розкладу нітрату кобальту і зв’язаної цеолітним каркасом води. Як видно з кривих ДТА і ТГ, для цього носія (див. рис. 1, в) перебіг процесів рівномірний у часі нагріву та закінчуються при 300 °С, яка є значно більшою, ніж для інших носіїв: SiO_2 — 220 °С, Al_2O_3 — 225 °С, ZSM-5 — 232 °С. Газоподібні продукти, що десорбуються з поверхні і пор носія ERI, подрібнюють часточки речовини, з яких згодом сформується окисненні кобальтові фази каталізатору. Формування цих фаз відбувається в температурному інтервалі від 300 до 500 °С, тобто за менший проміжок часу (80 хв, а не 110 хв) і зі швидкістю, більшою, ніж на поверхні інших носіїв, що призводить до збільшення ступеня дисперсності їх кристалітів.

Таким чином, в результаті проведеного дослідження були висунуті припущення щодо шляхів формування окисненні кобальтових фаз каталізаторів на носіях різної природи, встановлена їх структура, середні розміри кристалітів і характер розподілу по поверхні, наявність у них кобальту в двох ступенях окиснення. Показана залежність цих характеристик від типу носія і встановлено носій, на поверхні якого за рахунок оптимізації всіх зазначених характеристик повинен формуватися каталізатор з максимальною активністю в реакції доокиснення CO .

Автори висловлюють подяку канд. фіз-мат. наук, ст. наук. співроб. Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України І. Є. Котенко за допомогу в проведенні електронно-мікроскопічних досліджень.

1. Deraz N.-A. M. Surface and catalytic properties of Co_3O_4 -doped $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects. – 2002. – **207**, No 1–3. – P. 197–206.
2. El-Shobaky G. A., Ghozza A. M., El Warraky A. A., Mohamed G. M. Surface and catalytic investigations of $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system // Ibid. – 2003. – **219**, No 1–3. – P. 97–111.
3. Механджиев Д. Р., Жечева Е. Н., Фаттахова З. Т., Берман А. Д. Влияние реакционной среды на активность кобальтхромового шпинельного катализатора в реакции окисления оксида углерода // Кинетика и катализ. – 1986. – **27**, № 4. – С. 889–893.

4. *Trusova E. A., Tsodikov M. V., Slivinskii E. V. et al.* The effect of the structure of Cu-Ti oxide systems obtained by sol-gel synthesis on the nature of catalytic centers and catalytic activity in low-temperature CO oxidation // *Mendeleev Commun.* – 1998. – **3**. – P. 102–104.
5. *Олексенко Л. П., Луценко Л. В.* Со-вмісні системи Co/ZSM-5, Co/ERI, Co/Al₂O₃ та Co/SiO₂ в окисненні CO // Тези доп. Всеукраїн. конф. молодих вчених з актуальних питань хімії. – Київ, 26–30 трав. 2003. – С. 49.
6. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. – Москва: Мир, 1987. – Т. 2. – 445 с.

Київський національний університет

ім. Тараса Шевченка

Національний авіаційний університет, Київ

Надійшло до редакції 16.10.2009

L. P. Oleksenko, O. M. Zaslavskiy,

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodanyuk**

Influence of the nature of a carrier on the cobalt oxidation degree and the structure of oxygen-containing phases in loaded catalysts

For creating the high effective catalysts of CO oxidation at the surface of various carriers, the oxygen-containing cobalt phases are loaded. The process of their formation during thermal decomposition of Co(NO₃)₂ by the methods of DTA and TG is observed. The structure of oxygen-containing cobalt phases is investigated by the methods of transmission electron microscopy, X-ray and electron diffraction; electron state – by ESDR. The structural peculiarities of catalysts are related to conditions of their formation which are determined by carrier's type.