

Методика *in-situ* исследования катализаторов с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения

О.Е. Положенцев¹, А.А. Гуда¹, О.В. Сафонова², Д.А. Ван Бокховен^{2,3} и А.В. Солдатов¹

¹НОЦ «Наноразмерная структура вещества», Южный федеральный университет, Россия

²Институт Поля Шеррера, Виллиген, 5232, Швейцария

³Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, 8093, Швейцария

Создание новых катализаторов и высокоэффективных технологий на основе каталитических процессов является одной из приоритетных направлений, определяющее развитие всех отраслей промышленности [1-4]. Для разработки новых катализаторов и технологий необходимо понимание механизма их действия, динамики структуры катализаторов и закономерностей протекания каталитических реакций на атомно-молекулярном уровне при реалистических технологических условиях, что накладывает существенные ограничения на методы исследования.

Первостепенная роль в исследовании нанокатализаторов «*in situ*» отводится синхротронным методам исследования. Эксперименты с регистрацией спектров рентгеновского поглощения XANES позволяют исследовать окружение каталитических участков, понять механизм их работы и определить параметры динамики наноразмерной атомной и электронных структур [5]. Такие исследования являются селективными по элементу, чувствительными к степени окисления и спину. Использование компьютерного моделирования для анализа экспериментальных данных, полученные с образца в ходе каталитической реакции, позволяет изучить динамику локальной атомной и электронной структуры катализаторов в ходе каталитической реакции.

На примере катализатора окислительно-восстановительных реакций, используемого в системах очистки автомобильных выхлопных газов, на основе наночастиц диоксида церия (CeO_2), описана методика определения концентрации ионов Ce^{3+} в наночастицах CeO_2 в процессе каталитической реакции.

Эксперимент

Наночастицы диоксида церия CeO_2 среднего размера 10 нм были приготовлены методом гидротермального синтеза [6,7]. Исследуемый образец представлял собой порошок наночастиц диоксида церия, распределенных по подложке. Образец помещался в тонкостенный капилляр с внешним диаметром 2 мм до однородного заполнения. Капилляр с образцом помещался в держатель и с обеих сторон подключался к трубкам напуска газов, соединенных с системой контроля потока газа. Газовый нагреватель был установлен снизу вплотную к образцу для создания заданной температуры (в диапазоне 50 – 500°C), при которой проходит каталитическая реакция. Образец разогревался в окислительной атмосфере до температуры $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$ и выдерживался при данной температуре в течение 1 часа для окисления образца до чистого диоксида церия.

Регистрация спектров рентгеновского поглощения высокого разрешения за Ce L_3 -краем образца в окислительной атмосфере O_2 $T=150 \pm 2^\circ\text{C}$, соответствующего структуре CeO_2 и в восстановительной атмосфере газа CO или оксида азота NO_x , и заданной температуре каталитической реакции, проводилась на станции SuperXAS синхротронного центра Swiss Light Source (институт Поля Шерера, Виллиген, Швейцария) с использованием двойного Si(111) кристалла-монокроматора и мультикристалльного эмиссионного спектрометра Иогановского типа [8]. Данная методика in-situ исследования успешно была применена к исследованию динамики наноразмерной атомной и электронной структуры рутениевого катализатора [9] и материалов для возобновляемых источников тока [10].

Результаты и обсуждение

Методика измерения концентрации Ce^{3+} в наночастицах CeO_2 в процессе каталитической реакции с использованием рентгеновской спектроскопии поглощения XANES основана на сопоставлении тонкой структуры спектра рентгеновского поглощения, снятого в режиме «на прохождение» с линейной комбинацией двух независимых компонент, спектров соответствующих иону Ce^{4+} в структуре CeO_2 (в окислительной атмосфере) и иону Ce^{3+} в теоретической структуре Ce_2O_3 . После сопоставления спектров рассчитывается весовой коэффициент линейной комбинации независимых компонент, который определяет концентрацию ионов Ce^{3+} в исследуемом образце в ходе каталитической реакции.

Измеренные спектры поглощения за $\text{Ce } L_3$ краем исследуемого образца в окислительной и восстановительной атмосфере и заданной температуре показаны на рисунке 1.

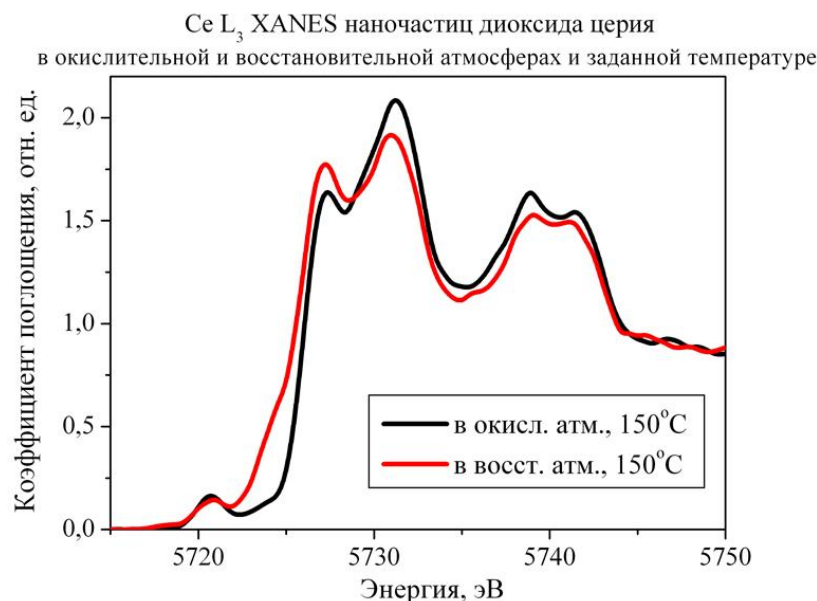


Рис. 1. - Построение спектров поглощения наночастиц диоксида церия, полученных в окислительной атмосфере O_2 ($\text{CeO}_2 : \text{Ce}^{4+}$) (черный спектр) и в восстановительной атмосфере ($\text{CeO}_{2-x} : \text{Ce}^{3+,4+}$) (красный спектр).

Характерной спектральной особенностью, отличающей образцы наночастиц CeO_2 при различных окислительно-восстановительных условиях, является изменение и перераспределение интенсивностей особенностей

спектров. В восстановительных условиях при температуре 50°C вблизи главного Ce L₃-края поглощения возникает предкраевая особенность А (см. рисунок 2), соответствующая появлению ионов Ce³⁺ в структуре CeO_{2-x}. С увеличением температуры интенсивность этой особенности растет до достижения состояния, когда процессы восстановления замедляются, указывая на то, что большинство атомов кислорода структуры диоксида церия отдали кислород в ходе каталитической реакции. В восстановительных условиях измеренный спектр за Ce L₃ краем поглощения исследуемого образца сопоставляется с линейной комбинацией двух независимых компонент. Первая компонента соответствует Ce⁴⁺ в структуре CeO₂, а вторая – оценочная кривая, соответствующая Ce³⁺ в структуре Ce₂O₃.

Весовой коэффициент определяет концентрацию Ce³⁺ в наночастицах диоксида церия CeO_{2-x}. Общий вид оценочной кривой представлен на рисунке 2. Данный вид кривой подтвержден измерениями на различных установках по измерению спектров рентгеновского поглощения, а также теоретическими расчетами.

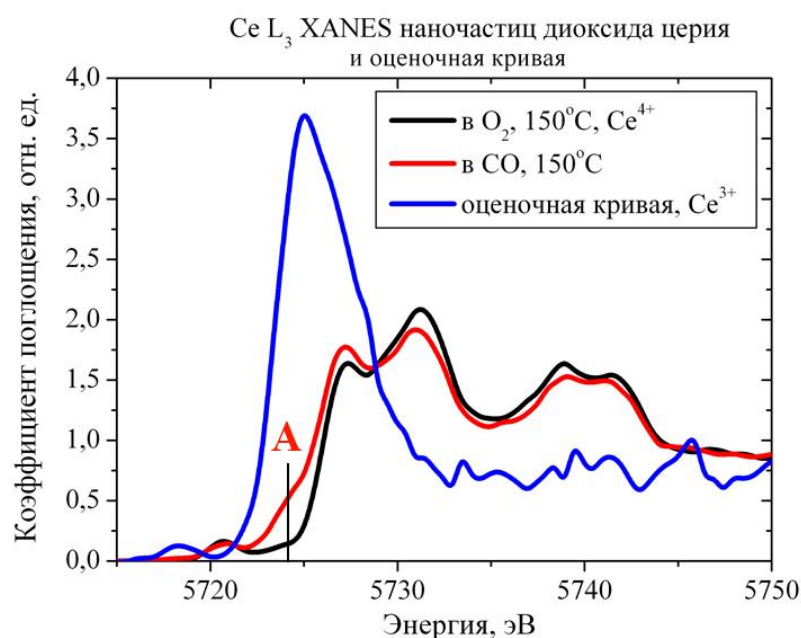


Рис. 2. - Оценочная кривая (синий спектр), соответствующая структуре с ионами Ce³⁺ (Ce₂O₃) и спектры поглощения образца в окислительно-восстановительных условиях.

Если качественные изменения в спектре поглощения образца в восстановительной атмосфере наблюдаются, то расчет концентрации (С) производится следующим образом: строится линейная комбинация $\mu_i^{\text{лин.комб.}}(E, C)$ спектра образца в окислительной атмосфере $\mu_i^{Ce^{4+}}(E)$, умноженного на весовой коэффициент (1-С) и спектра оценочной кривой $\mu_i^{Ce^{3+}}(E)$ с весовым коэффициентом С:

$$\mu_i^{\text{лин.комб.}}(E, C) = (1 - C)\mu_i^{Ce^{4+}}(E) + C\mu_i^{Ce^{3+}}(E), \text{ где } E - \text{энергетический интервал,}$$

на котором производилась регистрация спектров поглощения. Строится

$$\text{функционал } \Phi(C) = \left[\frac{1}{E_2 - E_1} \int_{E_1}^{E_2} [\mu_i^{\text{лин.комб.}}(E, C) - \mu_i^{\text{восст.}}(E)]^2 dE \right]^{1/2}, \text{ где } \mu_i^{\text{восст.}}(E)$$

- спектр образца в восстановительной атмосфере, E_1 , E_2 - начальное и конечное значение энергетического диапазона.

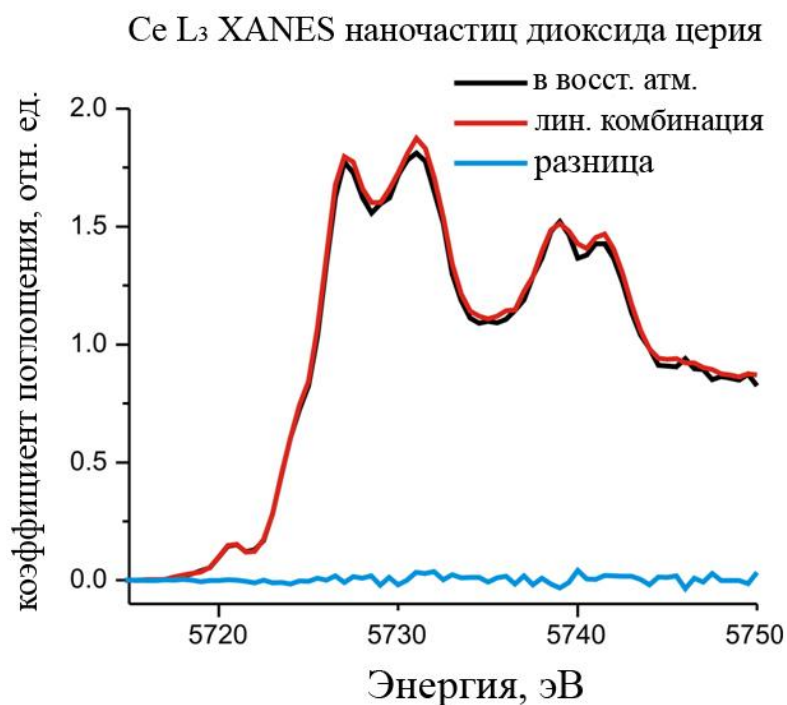


Рис. 3. - Сопоставление спектров линейной комбинации образца в окислительной атмосфере O₂ при температуре 150 °С и спектра оценочной кривой (красная кривая) со спектром образца, измеренного при заданных каталитических условиях (черная кривая), разностный спектр (синяя кривая).

Концентрация Ce^{3+} (C) в образце в восстановительной атмосфере в условиях каталитической реакции, находятся из минимизации функционала:

$\min_{C \in [0,1]} \Phi(C)$. Если концентрация Ce^{3+} (C) в образце в восстановительной

атмосфере в условиях каталитической реакции найдена верно, то спектр линейной комбинации с найденным коэффициентом C будет описывать спектр исследуемого образца при заданных каталитических условиях, а их разность будет близка к нулю (см. рисунок 3).

Из анализа экспериментальных данных концентрация ионов Ce^{3+} в наночастицах CeO_2 в процессе каталитической реакции в восстановительной атмосфере CO и температуре 150°C составляет 25%, при температуре 240°C - 40%. Точность данной методики составляет $\pm 2\%$.

Заключение

В настоящей работе описана методика in-situ исследования катализаторов с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения и измерения концентрации Ce^{3+} в наночастицах CeO_2 в процессе каталитической реакции, основанного на сопоставлении спектра рентгеновского поглощения за $\text{Ce } L_3$ краем исследуемого катализатора в ходе каталитического процесса (атмосфера, температура), снятых в режиме «на прохождение» с линейной комбинацией двух независимых компонент, соответствующих иону Ce^{4+} в структуре CeO_2 и иону Ce^{3+} в теоретической структуре Ce_2O_3 . Рассчитанный весовой коэффициент по описанной методике определяет концентрацию ионов Ce^{3+} в исследуемом образце в процессе каталитических реакций.

Благодарности

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, ГК №11.519.11.2039. Коллектив авторов выражает благодарность сотрудникам синхротрона SLS за предоставленное экспериментальное время на станции SuperXAS и

компьютерному центру ЮГИНФО Южного Федерального Университета за предоставленное компьютерное время для вычислений.

Литература:

1. Trovarelli A. Catalysis by ceria and related materials [Text] / Hutchings, G.J., Ed. Catalytic Science Series; Imperial College Press: London, 2002 - P. 508.
2. Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. [Text] // Catalysts Today, 1999, - V.50. – PP. 285 – 298.
3. Steele B.C.H., Heinzl A., // Nature, 2001. –V. 414. – pp. 345 – 352.
4. Kosinski M.R., Baker R.T. // J. Power Sources, 2011. – V.196 (5). – pp. 2498 – 2512.
5. Солдатов А.В. Ближняя область рентгеновского поглощения как источник структурной информации [Текст] // Журнал структурной химии, 2008. - №49. – С. 111 - 115.
6. Safonova O.V., Tromp M., van Bokhoven J.A., de Groot F.M.F., Evans F., Glatzel P. // J. Phys. Chem B., 2006. – V. 110. – pp. 16162 - 16164.
7. Paun C., Safonova O.V., Szlachetko J., Abdala, P., Nachtegaal M., Kleymenov E., Cervellino A., Krumeich F., van Bokhoven, J.A. [Text] // Phys. Chem. C, 2012. – V. 116. – pp. 7312 - 7317.
8. Kleymenov E., van Bokhoven J.A., David C., Glatzel P., Janousch M., Alonso-Mori R., Studer M., Willmann M., Bergamaschi A., Henrich B., Nachtegaal M. [Text] // Rev. Sci. Instrum., 2011. – V.82, – pp.065107.
9. Альперович, И. Г. Сходимость метода теоретического моделирования спектров рентгеновского поглощения XANES за Ru L_{2,3}-краями в рамках теории функционала плотности (DFT) на примере кристаллов [Ru(NH₃)₆]³⁺ [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №1. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/616> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
10. Положенцев, О.Е., Шаповалов, В.В, Гуда, А.А., Подковырина, Ю.С., Чайников, А.П., Бугаев, А.Л., Сухарина, Г.Б., Поль, А. и Солдатов, А.В. Динамика наноразмерной атомной структуры новых

наноструктурированных конденсированных материалов для возобновляемых источников тока на основе нанокompозита V₂O₅/Fe/LiF в цикле зарядка-разрядка [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №4. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1465> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.